

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

Н. А. Дервояд

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания
к контрольным работам по одноименному курсу
для студентов специализаций 1-36 02 01 04
«Организация и управление литейным производством»
и 1-42 01 01-02 01 «Обработка металлов давлением»
заочной формы обучения**

Электронный аналог печатного издания

Гомель 2008

УДК 541.1(075.8)
ББК 24.5я73
Д36

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 3 от 20.03.07 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Химия» БелГУТа д-р техн. наук, проф. *А. С. Неверов*;
зав. каф. «Машины и технология литейного производства»
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук *Л. Е. Ровин*

Дервояд, Н. А.
Д36 Физическая химия : метод. указания к контрол. работам по одноим. курсу для студентов специализаций 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» и 1-42 01 01-02 01 «Обработка металлов давлением» заоч. формы обучения / Н. А. Дервояд. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2008. – 80 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://gstu.local/lib>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-985-420-696-7.

Рассмотрены основные понятия и законы химической термодинамики, химической кинетики гомогенных и гетерогенных процессов, химического равновесия, растворов и коллоидных систем, коррозии и защиты металлов от коррозии.

Для студентов специализаций 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» и 1-42 01 01-02 01 «Обработка металлов давлением» заочной формы обучения.

УДК 541.1(075.8)
ББК 24.5я73

ISBN 978-985-420-696-7

© Дервояд Н. А., 2008
© Учреждение образования «Гомельский
государственный технический университет
имени П. О. Сухого», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия, являясь одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Изучение физической химии способствует формированию у студентов диалектического мышления, выработке научного взгляда на мир в целом.

Знание физической химии, основных ее законов необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера, дает возможность увеличить производительность химических и металлургических агрегатов, рассчитать максимально возможный выход продукции, создать материалы с заданными свойствами, предсказать ход процесса и его результаты.

Творческое применение законов физической химии к конкретным металлургическим процессам позволяет вскрыть механизм протекания химических реакций в расплавах и управлять ими вплоть до момента заливки расплава в литейную форму, создавая тем самым благоприятные условия проведения технологического процесса плавки.

Физическая химия как наука имеет многообразные перспективы во всех направлениях развития научно-технического прогресса.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе физической химии она складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

Работа с книгой. Изучать курс рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе. (Расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике.) При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций: старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала.

Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий физической химии, новые незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т. п. Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они очень облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала.

Изучая курс, обращайтесь и к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует. Краткий конспект курса будет полезен при повторении материала в период подготовки к экзамену.

Изучение курса должно обязательно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендованной литературы). Решение задач – один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания. В процессе изучения курса физической химии студент должен выполнить одну контрольную работу. К выполнению контрольной работы можно приступить только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров типовых задач, приведенных в данном издании, по соответствующей теме.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть четко обоснованы, при решении задач нужно подробно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в институт на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте.

Вариант контрольной работы выдается преподавателем, рецензирующим контрольную работу, по номеру студента в списке журнала группы.

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения физической химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

В процессе проведения лабораторных занятий студентам прививаются навыки трудолюбия, аккуратности, товарищеской взаимопомощи, ответственности за полученные результаты.

Консультации. В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за устной и письменной консультацией к преподавателю, рецензирующему контрольную работу.

Лекции. В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, включенные в программу, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно освещенные в учебной литературе понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса физической химии.

Текущий контроль осуществляется путем активного участия студентов в процессе выполнения лабораторных работ, проведения консультаций, практических занятий, зачета и экзамена.

Выполнив лабораторный практикум, студенты обязаны изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты и выводы из них.

К сдаче зачета допускаются студенты, которые выполнили и защитили контрольную работу, ответили на теоретические вопросы лекционного курса, предъявившие лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом практикума.

Экзамен. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму.

Экзаменатору предъявляют зачетную книжку, направление на экзамен и зачетную контрольную работу.

ПРОГРАММА

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по физической химии для инженерно-технической специальности 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» и специальности 1-42 01 01

«Металлургическое производство и материалобработка». Настоящая программа курса физической химии составлена в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов.

Программа состоит из введения и семи разделов: термодинамика; химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах; диаграммы состояния и фазовый анализ; теория растворов; поверхностные явления и адсорбция; дисперсные системы; электрохимия.

ВВЕДЕНИЕ

Предмет физической химии, ее важнейшие проблемы и основные задачи. Возникновение и развитие физической химии. Значение физической химии для науки и практики.

I. ТЕРМОДИНАМИКА

Основы термодинамики. Основные понятия и определения химической термодинамики: система, фаза, процесс, функции состояния, внутренняя энергия, энтальпия. Первое начало термодинамики. Применение первого начала термодинамики к различным процессам: изобарический, изотермический, изохорический.

Тепловые эффекты реакций. Термохимические уравнения реакций. Стандартные теплоты образования, сгорания, разложения веществ. Закон Гесса и следствия из него. Теплоты фазовых и аллотропных превращений.

Теплоемкость веществ: удельная, молярная, истинная и средняя. Зависимость теплоемкости веществ от температуры. Закон Кирхгофа.

Второе начало термодинамики. Процессы: обратимые, необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные. Математическое выражение второго начала термодинамики, неравенство Клаузиуса. Понятие об энтропии, расчет энтропии в различных процессах и фазовых переходах. Энтропия как критерий направленности процессов в изолированных системах.

Характеристические термодинамические функции. Изобарно-изотермический потенциал, изохорно-изотермический потенциал. Энтальпийный и энтропийный факторы и их влияние на направленность химических реакций.

Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Химический потенциал, уравнение Гиббса–Дюгема. Третье начало термодинамики. Тепловая теорема Нернста, постулат Планка и следствия из него.

II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химическое равновесие. Термодинамическое равновесие. Константа равновесия. Кинетический вывод константы равновесия. Понятие о фугитивности смеси реальных газов и об активности раствора. Изотерма химической реакции.

Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара и изохора химической реакции. Уравнение Вант-Гоффа. Расчет константы равновесия по методу абсолютных энтропий.

Равновесие в гетерогенных системах. Расчет константы равновесия по методу Темкина–Шварцмана. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье–Брауна.

Фазовые равновесия в однокомпонентной системе. Фаза вещества, компоненты, степень свободы. Правило фаз Гиббса–Коновалова. Расчет числа степеней свободы.

Равновесие чистого вещества в двух фазах однокомпонентной системы. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды.

Химическая кинетика. Скорость гомогенных химических реакций. Энергия и энтропия активации химических реакций. Уравнение Максвелла–Больцмана. Закон действующих масс. Молекулярность и порядок реакций, методы определения порядка реакций. Влияние температуры на скорость химических реакций. Эмпирическое правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса.

Кинетика гетерогенных процессов. Скорость гетерогенных процессов, кинетическая и диффузионная области протекания химической реакции. Закон действующих масс для гетерогенных реакций. Кинетика взаимодействия газов с металлами. Условие сплошности Пиллинга и Бедвортса.

III. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Физико-химический анализ. Термический анализ. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Правило рычага, правило концентраций. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

Фазовый и структурный анализ диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Системы с твердыми растворами. Системы, в которых компоненты образуют прочные химические соединения.

IV. ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Растворы. Растворенное вещество, растворитель. Способы выражения концентрации растворов. Экстенсивные, интенсивные свойства

системы, парциальные молярные величины. Изменение термодинамических потенциалов при образовании растворов. Идеальные растворы, идеальные совершенные растворы. Законы Рауля, Дальтона.

Идеальные разбавленные растворы. Закон Генри. Закон распределения Нернста–Шилова. Коэффициент распределения, его зависимость от температуры. Зонная очистка металлов.

Свойства и законы растворов. Кипение и кристаллизация разбавленных растворов. Осмос. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа. Состав паровой фазы над раствором. Законы Коновалова. Реальные растворы, понятие об активности раствора, связь активности с концентрацией раствора.

Растворы электролитов, коллигативные свойства и законы для реальных растворов. Степень диссоциации электролитов и изотонический коэффициент. Закон разбавления Оствальда. Растворение газов в металлах. Правило Сивертса.

V. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ, АДСОРБЦИЯ

Термодинамика поверхностных явлений. Свободная поверхностная энергия, поверхностное натяжение. Поверхностное давление. Давление Лапласа, зависимость его от температуры. Сорбция. Классификация адсорбционных процессов. Химическая адсорбция, теория мономолекулярной адсорбции. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха.

Полимолекулярная адсорбция Поляни. Адсорбционный потенциал. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса. Теория БЭТ, ее основные положения. Капиллярная конденсация, уравнение Томсона. Адсорбция на границе раствор–газ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Уравнение Шишковского. Адсорбция на твердых телах, применение адсорбции.

VI. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Общая классификация дисперсных систем. Методы получения коллоидных растворов: конденсация и диспергирование. Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных растворов. Уравнения Рэлея, Эйнштэйна–Смолуховского, Стокса. Осмотическое давление в коллоидных растворах. Уравнение Вант-Гоффа.

Электрокинетические явления в коллоидных растворах: Электрофорез и электроосмос, их применение. Строение мицеллы, возникновение разности потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой, понятие о поверхностном и дзета-потенциалах. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов, их кинетическая

и агрегативная устойчивость. Кинетика коагуляции, порог коагуляции и его зависимость от валентности иона электролита по теории Дерягина–Ландау. Правило Шульце–Гарди.

VII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Коррозия металлов и сплавов. Классификация процессов коррозии. Методы оценки коррозии. Химическая коррозия и методы защиты от газовой коррозии. Коррозия в неэлектролитах. Электрохимическая коррозия, причины ее возникновения. Коррозия с водородной и кислородной деполяризацией.

Методы защиты металлов и сплавов от электрохимической коррозии. Обработка коррозионной среды, катодная и анодная защита, протекторная защита.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – Москва : Химия, 1978.

2. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – Москва : Металлургия, 1976.

3. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – Москва : Высш. шк., 2003.

4. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – Москва : Высш. шк., 1991.

5. Малахова, А. Я. Практикум по физической и коллоидной химии / А. Я. Малахова. – Минск : Выш. шк., 1974.

Дополнительная

1. Баландин, Г. Ф. Физико-химические основы литейного производства / Г. Ф. Баландин, В. А. Васильев. – Москва : Машиностроение, 1971.

2. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. – Москва : Высш. шк., 1988.

3. Практикум по физической и коллоидной химии / В. А. Балезин [и др.]. – Москва : Просвещение, 1980.

4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Ленинград : Химия, 1974.

5. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьева. – Москва : Химия, 1975.

6. Неверов, А. С. Физическая и коллоидная химия / А. С. Неверов. – Гомель : БелГУТ, 1998. – 117 с.

7. Практические работы по физической химии / под. ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Ленинград : Химия, 1982.

8. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – Москва : Высш. шк., 1991.

9. Физическая химия : практ. пособие по выполнению лаб. работ для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» днев. формы обучения / авт.-сост.: Н. А. Дервояд [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. – 91 с.

10. Коровин, Н. В. Общая химия : учеб. для техн. направлений и специальностей вузов / М. В. Коровин. – 3-е изд., испр. – Москва : Высш. шк., 2002.

11. Шиманович, И. Л. Химия : метод. указания, программа, решение типовых задач и контрол. задания для студентов-заочников инженер.-техн. (нехим.) специальностей вузов / И. Л. Шиманович. – Москва : Высш. шк., 1986.

12. Чичко, А. Н. Методические указания к выполнению контрольных работ по курсу «Физико-химические основы литейного производства» для студентов специальности 12.08 «Машины и технология литейного производства» / А. Н. Чичко, В. Ф. Соболев. – Минск, 1991.

1. ТЕРМОДИНАМИКА. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При решении задач этого раздела необходимо использовать данные табл. П.1.1, П.1.2 и П.1.3.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют *термодинамикой* (в переводе с греческого – «движение теплоты»). Термодинамика базируется в основном на двух законах, называемых первым и вторым началами термодинамики, хотя известны три закона термодинамики.

Термодинамика устанавливает законы превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, рвутся связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют *термохимией*. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют *экзотермическими*, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, *эндотермическими*. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление более общего закона природы – *закона сохранения материи*. Теплота Q , поглощенная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы A :

$$Q = \Delta U + A \text{ или } \Delta U = Q - A. \quad (1)$$

Внутренняя энергия системы U – это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. *Внутренняя энергия* – полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии U веществ неизвестно, т. к. нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид

энергии, является *функцией состояния*, т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 . Если $U_2 > U_1$, то $\Delta U > 0$. Если $U_2 < U_1$, то $\Delta U < 0$.

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях A – это работа против внешнего давления, т. е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса (p -const, T -const) теплота:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V, \quad (1')$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1);$$

$$Q_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1);$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2)$$

Величину H называют *энтальпией*. Таким образом, теплота при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе Q_p равна изменению энтальпии системы ΔH (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H. \quad (3)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение (ΔH) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = \text{const}$; $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U. \quad (4)$$

Теплоты химических процессов, протекающих при p , $T = \text{const}$ и V , $T = \text{const}$, называют *тепловыми эффектами*. Тепловые эффекты изобарного и изохорного процессов не равны между собой:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Аналогично

$$Q_p = Q_V + p\Delta V. \quad (5)$$

Используя уравнение Клапейрона–Менделеева $PV = nRT$, можно заменить произведение $P\Delta V$ равным ему произведением nRT , тогда получим:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{или} \quad \Delta U = \Delta H - \Delta nRT. \quad (6)$$

Аналогично

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ, происходящее в результате химической реакции;

$$\Delta n = n_2 - n_1,$$

где n_2 – число молей газообразных продуктов реакции; n_1 – число молей газообразных исходных веществ.

Для процесса, сопровождающегося выделением теплоты (экзотермического процесса), $Q_p(\Delta H)$ и $Q_V(\Delta U)$ считаются отрицательными, т. к. реакция приводит к уменьшению энтальпии и внутренней энергии системы:

$$Q_p(\Delta H) < 0, \text{ т. к. } H_2 < H_1, \text{ или}$$

$$Q_V(\Delta U) < 0, \text{ т. к. } U_2 < U_1.$$

Для эндотермического процесса, который сопровождается поглощением теплоты, тепловой эффект считается положительным, т. к. в результате процесса энтальпия и внутренняя энергия системы увеличиваются:

$$Q_p(\Delta H) > 0, \text{ т. к. } H_2 > H_1, \text{ или}$$

$$Q_V(\Delta U) > 0, \text{ т. к. } U_2 > U_1.$$

Энтальпия измеряется в тех же единицах, что и внутренняя энергия, т. е. в кДж или ккал, отнесенных обычно к 1 молю вещества.

При изотермическом процессе передача теплоты от одной системы к другой производится при постоянной температуре. Для идеального газа $dU = 0$, поэтому $\delta Q_T = \delta A$, т. е. все сообщенное газу тепло превращается в работу:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (7)$$

При изохорическом процессе $V = \text{const}$, а $\delta A = p dV = 0$. Следовательно, $A = 0$, $\delta Q_V = dU$ или $Q_V = \Delta U$, т. е. все тепло, подводимое к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT. \quad (8)$$

При изобарическом процессе $P = \text{const}$, работа не равна нулю:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1), \quad (9)$$

для идеального газа $A = nR(T_2 - T_1)$.

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{х.р}}$) равен сумме энтальпий (теплот) образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий (теплот) образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ прод} - \sum \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ исх}. \quad (10)$$

Из закона Гесса вытекает несколько следствий. Два важнейших из них позволяют определять тепловые эффекты любых химических реакций через теплоты образования и теплоты сгорания.

Под *энтальпией* (теплотой) образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при постоянном давлении и температуре. Энтальпию (теплоту) образования чаще всего определяют при стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) и $P = 1 \text{ атм}$ (101325 Па),

в этом случае она называется *стандартной энтальпией* (теплотой) образования ΔH_{298}^0 или $\Delta H_{обр}^0$ (надстрочный знак 0 указывает стандартное давление, знак 298 – температуру).

Стандартные энтальпии (теплоты) образования простых веществ (O_2 , H_2 , N_2 , $Al...$) условно принимаются равными нулю. Стандартные теплоты образования химических соединений приведены в справочной литературе (см. табл. П.1.1).

Некоторые соединения не удается получить из простых веществ, поэтому нельзя измерить их энтальпию (теплоту) образования. В этих случаях пользуются значениями теплот сгорания.

Теплотой сгорания $\Delta H_{сгор}^0$ называется тепловой эффект реакции сгорания одного моля данного вещества при данных условиях (P и T):

$$\Delta H_{х.р} = \sum \Delta H_{сгор}^0_{исх} - \sum \Delta H_{сгор}^0_{прод}, \quad (11)$$

(значения которых приведены в справочной литературе).

Химическое средство

Второй закон термодинамики, известный как закон возрастания энтропии, утверждает, что различные виды энергии могут полностью превращаться в теплоту, но невозможно полное превращение теплоты в работу.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением теплоты (принцип Бертелло), но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), с другой стороны, система стремится к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая – с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией* (S).

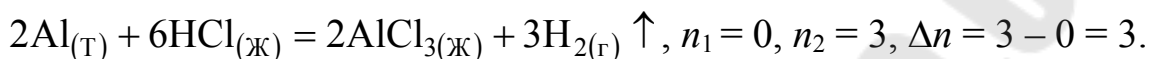
Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы.

Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, диссоциации, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т. д.

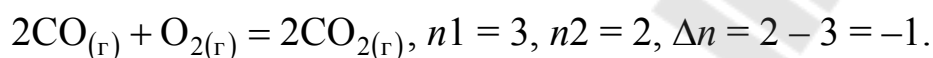
Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т. д. ведут к уменьшению энтропии.

Об изменении энтропии в химических реакциях судят следующим образом:

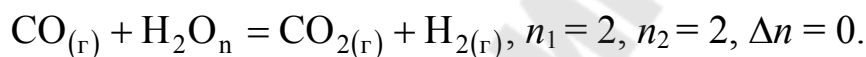
1. Если при химической реакции происходит увеличение числа молей газообразных продуктов, то $\Delta S > 0$:



2. Если при химической реакции происходит уменьшение числа молей газообразных продуктов, то $\Delta S < 0$:



3. Если при химической реакции не происходит изменение числа молей газообразных веществ, то $\Delta S = 0$:



Энтропия является функцией состояния системы и ее изменение (ΔS) зависит от начального (S_1) и конечного (S_2) состояния системы и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{\text{х.р}} = \sum S_{\text{прод.реакц}}^0 - \sum S_{\text{исх.в}}^0, \quad (12)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1, \text{ если } S_2 > S_1, \text{ то } \Delta S > 0;$$

если $S_2 < S_1$, то $\Delta S < 0$;

$$\Delta S_{\text{фаз.перех}} = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перех}}}{T_{\text{фаз.перех}}};$$

$$\Delta S_{\text{обр.проц}} = \frac{\Delta H_{\text{обр.проц}}}{T}. \quad (12')$$

Изменение энтропии при нагревании газа при постоянном объеме (ΔS_1) и постоянном давлении (ΔS_2) вычисляют:

$$\Delta S_1 = S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S_2 = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (13)$$

где C_V , C_p – молярные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно, Дж/К.

Значения энтропии приведены в табл. П.1.2.

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что мера беспорядка $\approx T\Delta S$. Энтропия выражается в Дж/(моль · К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению (H) и стремления к беспорядку (TS). При $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ общую движущую силу процесса, которую обозначают ΔG , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (14)$$

Величина G называется *изобарно-изотермическим потенциалом*, или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса (ΔG), которая зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{\text{х.р}} = \sum \Delta G_{\text{обр}}^{0 \text{ прод}} - \sum \Delta G_{\text{обр}}^{0 \text{ исх}}. \quad (15)$$

Значения $\Delta G_{\text{обр}}^0$ приведены в табл. П.1.3.

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . Если $\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим; если $\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$ и $\Delta H = T\Delta S$.

Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых $\Delta H > 0$ (эндотермические). Это возможно, когда $\Delta S > 0$, но $(T\Delta S) > (\Delta H)$, и тогда $\Delta G < 0$. С другой стороны, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$) самопроизвольно не протекают, если при $\Delta S < 0$ окажется, что $\Delta G > 0$.

В изолированной системе критерием направленности самопроизвольного процесса и равновесия является: $\Delta S \geq 0$.

Пример 1. Определите работу изотермического обратимого расширения 5 молей водяного пара от $0,5 \cdot 10^5$ до $0,2 \cdot 10^5$ Па при 330 К.

Вариант решения. Работа (A) обратимого изотермического расширения газа вычисляется по формуле

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

где n – число молей газа; P_1 – начальное давление пара, Па; P_2 – конечное давление пара, Па; R – газовая постоянная, 8,314 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К.

$$A = 5 \cdot 8,314 \cdot 330 \cdot \ln \frac{0,5 \cdot 10^5}{0,2 \cdot 10^5} = 12,57 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Рассчитайте ΔH и ΔU системы $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, если теплота (энтальпия) образования $\Delta H_{298[\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}]}^0 = -241,84$ кДж/моль; $\Delta H_{298[\text{HCl}_{(\text{г})}]}^0 = -92,3$ кДж/моль.

Вариант решения. Изменение внутренней энергии ΔU находим по формуле

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT;$$

$$\Delta n_{\text{молей}} = \sum n_{\text{ипрод}} - \sum n_{\text{исх}} = 5 - 4 = 1.$$

Тепловой эффект реакции находим по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298\text{х.р}}^0 &= 4\Delta H_{298[\text{HCl}_{(\text{г})}]}^0 - 2\Delta H_{298[\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}]}^0 = 4(-92,3) - 2(-241,84) = \\ &= 114,48 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Находим изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = 114,84 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 112 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Определите работу изобарного обратимого расширения 3 молей идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

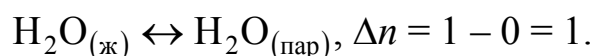
Вариант решения. Работа (A) обратимого расширения n молей газа при постоянном давлении рассчитывается по формуле

$$A = n \cdot R (T_2 - T_1) = 3 \cdot 8,314(400 - 298) = 2,544 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Определите изменение внутренней энергии при испарении 250 г воды при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов, объемом жидкости по сравнению с объе-

мом пара можно пренебречь, удельная теплота парообразования воды составляет 2451 Дж/г.

Вариант решения. В случае испарения воды при фазовом переходе:



Изменение внутренней энергии при испарении находим по формуле

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT,$$

где ΔH – молярная теплота парообразования; $\Delta H = 2451 \cdot 18 = 44118$ Дж; $\Delta U = (44118 - 1 \cdot 8,314 \cdot 293)250/18 = 578$ кДж.

Пример 5. Определите тепловой эффект разбавления 30,8%-ного водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

Вариант решения. В справочнике находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях H₂O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

30,8/40 моль NaOH растворено 69,2/18 моль H₂O;

1 моль NaOH растворено x_1 моль H₂O;

$$x_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18,0 \cdot 30,08} = 5 \text{ моль H}_2\text{O на 1 моль NaOH}.$$

Аналогично

0,442/40 моль NaOH растворено 99,558/18 моль H₂O;

1 моль NaOH растворено x_2 моль H₂O;

$$x_2 = \frac{99,558 \cdot 40}{18 \cdot 0,442} = 500 \text{ моль H}_2\text{O на 1 моль NaOH}.$$

Интегральные теплоты растворения NaOH для начальной и конечной концентрации растворов находим в том же справочнике (табл. 1).

Таблица 1

Число молей H ₂ O на 1 моль NaOH	5	500
ΔH_m^0 , кДж	-37,76	-42,36

$$\Delta H_{\text{разб}}^0 = -42,36 - (-37,76) = -4,6 \text{ кДж/моль.}$$

Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

Пример 6. Определите изменение энтропии при фазовых превращениях, если удельная теплота плавления свинца 23,4 кДж/кг, а температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 250 г твердого вещества.

Вариант решения. Изменение энтропии при фазовом превращении находим по формуле

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз.перех}}}{T_{\text{фаз.перех}}};$$

$$T = 327,4 + 273 = 600,4 \text{ К};$$

$$\Delta H_{\text{фаз.перех}} = 23400 \cdot 0,25 = 5850 \text{ Дж};$$

$$\Delta S = \frac{5850}{600,4} = 9,74 \text{ Дж/К.}$$

Пример 7. Реакция горения этилового спирта выражается термическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции ΔH , если известно, что молярная теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ равна +42,36 кДж, известны теплоты образования: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Вариант решения. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, которую находим из данных:

фазовый переход $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$, $\Delta H_{\text{фаз.перех}} = 42,36 \text{ кДж}$.

Согласно следствию из закона Гесса находим энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$. Учитывая, что теплота образования

$\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}] = -235,31 \text{ кДж/моль}$, находим теплоту образования; $\Delta H_{\text{обр}}^0[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}] = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж/моль}$.

Вычисляем $\Delta H_{\text{х.р}}$ реакции, применяя следствие из закона Гесса.

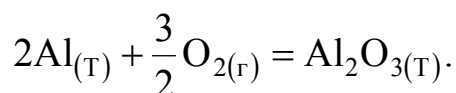
Из справочной литературы находим:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{x,p} = + 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

Пример 8. При образовании 10,2 г Al_2O_3 из простых веществ выделяется 166,98 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальпию образования оксида алюминия. Напишите термохимическое уравнение реакции образования Al_2O_3 .

Вариант решения. Составим уравнение реакции таким образом, чтобы в результате был получен 1 моль Al_2O_3 .



Находим количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля Al_2O_3 , т. е. 102 г, из пропорции:

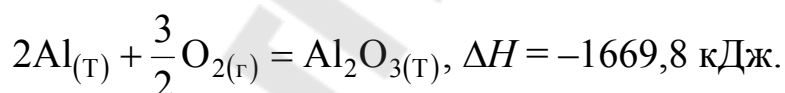
$$10,2 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3 - 166,98 \text{ кДж};$$

$$102 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3 - x;$$

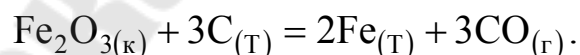
$$x = 1669,8 \text{ кДж.}$$

Следовательно, $\Delta H_{\text{обрAl}_2\text{O}_3}^0 = -1669,8 \text{ кДж/моль}$ (знак «-», т. к. тепло выделяется).

Термохимическое уравнение реакции:



Пример 9. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при $T_1 = 500 \text{ К}$ и $T_2 = 1000 \text{ К}$.

Стандартные теплоты образования и энтропии веществ:

$$\Delta H_{(\text{Fe})}^0 = 0, \Delta H_{(\text{C})}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 = -822,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{(\text{CO})}^0 = -110,52 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{(\text{Fe})}^0 = 27,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{C})}^0 = 5,69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^0 = 89,96 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$S_{(\text{CO})}^0 = 197,91 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Вариант решения. Изменение энтальпии и энтропии химической реакции находим согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{x,p} = 3(-110,52) - (-822,1) = -331,56 + 822,1 = 490,54 \text{ кДж};$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{x,p} &= 3 \cdot 197,91 + 2 \cdot 27,2 - 3 \cdot 5,69 - 89,96 = \\ &= 593,73 + 54,4 - 17,07 - 89,96 = 541,1 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Возможность реакции определяем, вычисляя энергию Гиббса по формуле

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Если $\Delta G < 0$, то реакция возможна:

$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \cdot 541,1 \cdot 10^{-3} = 219,99 \text{ кДж};$$

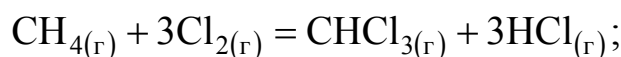
$$\Delta G > 0;$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 541,1 \cdot 10^{-3} = -48,51 \text{ кДж};$$

$$\Delta G < 0.$$

Реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом возможна только при 1000 К, т. к. $\Delta G_{1000} < 0$.

Пример 10. Рассчитать тепловой эффект реакции получения газообразного трихлорметана при 600 К, если известны $\Delta H_{\text{обр}}^0$ и средние теплоемкости (\bar{C}_p) всех участников реакции:



$$\Delta H^0, \text{ кДж/моль} \quad -74,9 \quad 0 \quad -100,4 \quad -92,3;$$

$$\bar{C}_p, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad +17,5 \quad +36,7 \quad +81,4 \quad +26,5.$$

Вариант решения. Тепловой эффект реакции зависит от температуры (T) и согласно закону Кирхгофа вычисляется по формуле

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p \cdot dT ;$$

$$\text{т. е. } \Delta H_{600} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{600} \Delta \bar{C}_p \cdot dT .$$

$$\Delta H_{298}^0 = -100,4 - 3 \cdot 92,3 + 74,9 = -302,4 \text{ кДж};$$

$$\bar{C}_p = 81,4 + 3 \cdot 26,5 - 17,5 - 3 \cdot 36,7 = 33,3 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H_{600} = -302,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = -292,34 \text{ кДж.}$$

(реакция экзотермическая)

Пример 11. Для реакции $\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$ вычислите теплоту обратимого процесса, сведя данные справочника и результаты вычислений в таблицу, покажите, что ΔG^0 и ΔH^0 не зависят от пути процесса, а работа A и количество выделяющейся теплоты Q зависят. Максимальная полезная работа $A'_{\text{max}} = 109804,9 \text{ Дж/моль}$.

Вариант решения. Находим $\Delta S_{\text{обр.проц}}^0$ по следствию из закона Гесса (табл. П.1.2):

$$\Delta S_{\text{обр.проц}}^0 = 96,07 - 42,69 - 112,5 = -58,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Известно, что при постоянных значениях давления и температуры

$$A'_{\text{max}} = -\Delta G .$$

Подставим A'_{max} в уравнение:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 .$$

Учитывая, что $\Delta S_{\text{обр.проц}}^0 = \frac{Q_{p \text{ обр.проц}}}{T}$, получим:

$$\Delta H^0 = Q_{p \text{ обр.проц}} - A'_{\text{max}} .$$

Вычислим

$$Q_{p\text{обр.проц}} = \Delta S_{\text{обр.проц}}^0 \cdot T = -58,12 \cdot 298 = -58,12 \cdot 298 = \\ = -17320 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H^0 = -17320 - 109804,9 = -127124,9 \text{ Дж/моль}.$$

Работа необратимого процесса равна нулю.

Таблица 2

Процесс	ΔH_p^0 , Дж/моль	A' , Дж/моль	Q_p , Дж/моль
Необратимый	127124,9	0	127124,9
Обратимый	127124,9	109804,9	17320,0

Из табл. 2 видно, что работа A'_{max} и теплота Q_p , выделяющаяся в ходе реакции, зависят от условий проведения реакции, а изменение энтальпии не зависит.

Контрольные задания

1. Определите изменение энтропии при фазовых превращениях, если удельная теплота плавления свинца 23,4 кДж/кг, а температура плавления свинца 327,4 °С. Найдите изменение энтропии при плавлении 750 г твердого вещества

2. Определите изменение внутренней энергии при испарении 750 г H₂O при 20 °С, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов (объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь), идеальная теплота парообразования воды равна 2451 Дж/г.

3. Рассчитайте ΔH_{298}^0 и ΔU_{298}^0 системы $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, если теплота образования $\Delta H_{\text{обр}[\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}]}^0 = -241,84$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр}[\text{HCl}_{(\text{г})}]}^0 = -92,3$ кДж/моль.

4. Определите работу изотермического обратимого расширения 10 моль водяного пара от $0,5 \cdot 10^5$ до $0,2 \cdot 10^5$ Па при 330 К.

5. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS_{298}^0 для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

6. Определите работу изобарного обратимого расширения 6 моль идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

7. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям: $2\text{CH}_{4(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})}$; $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$. Почему в этих реакциях $\Delta S_{298}^0 > 0$; < 0 ?

8. Определите работу изотермического обратимого расширения 90 г водяного пара от $0,6 \cdot 10^5$ до $0,3 \cdot 10^5$ Па при 350 К (водяной пар таких параметров подчиняется закону идеального газообразного состояния).

9. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям: $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$; $\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$. Почему в этих реакциях $\Delta S_{298}^0 < 0$; ≈ 0 ?

10. Вычислите изменение энтропии в результате реакции образования аммиака из водорода и азота. При расчете можно исходить из ΔS_{298}^0 соответствующих газов, чем можно объяснить отрицательные значения ΔS ?

11. Рассчитайте изменение энтропии процесса испарения 1,8 кг воды при стандартных условиях.

12. Определите изменение внутренней энергии при испарении 1 кг H_2O при 298 К, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов, объемом жидкости по сравнению с объемом пара можно пренебречь. Идеальная теплота парообразования воды составляет 2451 Дж/г.

13. Рассчитайте ΔH_{298}^0 и ΔU_{298}^0 системы $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, если теплота образования $\Delta H_{\text{обр}[\text{NH}_{3(\text{г})}]}^0 = 46,19$ кДж/моль.

14. Определите работу изобарного обратимого расширения 9 моль идеального газа при его нагревании от 298 до 450 К.

15. Рассчитайте ΔU_{298}^0 системы $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, если теплота ΔH_{298}^0 составляет $-1168,8$ кДж/моль.

16. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

17. При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода (IV) образуются пары воды и сероуглерод $\text{CS}_{2(\text{г})}$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

18. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}_{(г)}$ и водородом, в результате которой образуются $\text{CH}_{4(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

19. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и оксида углерода (IV) равен $-3135,58$ кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_{6(ж)}$.

20. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н. у.) ацетилена $\text{C}_2\text{H}_{2(г)}$, если продуктами сгорания являются оксид углерода (IV) и пары воды?

21. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота (II). Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия?

22. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа FeS . Напишите термохимическое уравнение.

23. При сжигании 3 г магния выделилось 75,2 кДж тепла. Вычислите стандартную энтальпию образования оксида магния MgO . Напишите термохимическое уравнение.

24. При соединении 9 г алюминия с кислородом выделится 279,15 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования оксида алюминия Al_2O_3 . Напишите термохимическое уравнение.

25. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж тепла и получилось 16,00 г SO_2 . Вычислите стандартную энтальпию образования оксида серы (IV) SO_2 . Напишите термохимическое уравнение.

26. Реакция взаимодействия гидроксида алюминия с соляной кислотой идет по уравнению $\text{Al}(\text{OH})_{3(p-p)} + 3\text{HCl}_{(p-p)} = \text{AlCl}_{3(p-p)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$; $\Delta H^0 = -234,2$ кДж. Сколько тепла выделится, если для реакции взято 7,8 г $\text{Al}(\text{OH})_3$.

27. При образовании 8,1 г хлорида меди выделяется 13,4 кДж тепла. Вычислите стандартную энтальпию образования хлорида меди CuCl_2 . Напишите термохимическое уравнение.

28. Вычислите тепловой эффект реакции $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + \text{SO}_{2(г)} = 3\text{S}_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, используя значения стандартных энтальпий образования веществ. Напишите термохимическое уравнение.

29. Вычислите тепловой эффект реакции горения бензола C_6H_6 по уравнению $\text{C}_6\text{H}_{6(г)} + 7,5\text{O}_{2(г)} = 6\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, используя значе-

ние стандартных энтальпий образования веществ. Напишите термохимическое уравнение.

30. Вычислите стандартную энтальпию образования сульфида цинка: $2\text{ZnS}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{ZnO}_{(к)} + 2\text{SO}_{2(г)}$, $\Delta H^0 = -885,7$ кДж, используя значения стандартных энтальпий образования веществ.

31. На основании стандартных теплот образования, абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению $5\text{O}_{2(г)} + 4\text{NH}_{3(г)} = 4\text{NO}_{(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Возможна ли эта реакция, при стандартных условиях?

32. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

33. Вычислите ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Возможна ли эта реакция при температуре 2000 К?

34. Вычислите ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

35. Вычислите ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{TiO}_{2(к)} + 2\text{C}_{(к)} = \text{Ti}_{(к)} + 2\text{CO}_{(г)}$ ($\Delta H_{\text{обрTiO}_2}^0 = -943,9$ кДж/моль). Возможна ли эта реакция восстановления TiO_2 углеродом при температуре 1000 К?

36. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG_{298}^0 реакции, протекающей по уравнению: $\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

37. Пользуясь справочными таблицами, рассчитайте значение ΔG_{298}^0 реакции: $\text{NiO}_{(к)} + \text{Pb}_{(к)} = \text{Ni}_{(к)} + \text{PbO}_{(к)}$. Установите, может ли она протекать самопроизвольно при стандартных условиях (25 °С)?

38. Рассчитайте значение ΔG_{298}^0 реакции: $8\text{Al}_{(к)} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} = 9\text{Fe}_{(к)} + 4\text{Al}_2\text{O}_{3(к)}$. Установите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно (при 25 °С)?

39. Рассчитайте значение ΔG_{298}^0 реакции: $\text{Pb}_{(к)} + \text{CuO}_{(к)} = \text{PbO}_{(к)} + \text{Cu}_{(к)}$. Установите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях (25 °С)?

40. Пользуясь справочными данными, покажите, что реакция: $\text{Cu}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{CuO}_{(к)} + \text{Zn}_{(к)}$ невозможна.

41. Рассчитайте ΔG_{298}^0 реакции: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{CO}_{2(г)}$. Установите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

42. Вычислите значение ΔG_{298}^0 реакции: $\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Установите, может ли она протекать самопроизвольно в стандартных условиях?

43. Какие из оксидов могут быть восстановлены водородом до свободного металла при 298 К: Al_2O_3 , CuO ? Ответ подтвердите расчетом.

44. Установите возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции при 298 К: $\text{CO}_{2(г)} \rightarrow \text{CO}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(г)}$. Ответ подтвердите расчетом.

45. Установите возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции $\text{C}_2\text{H}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(г)}$ при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции вещества в единицу времени. Скорость выражают – моль/л · с, моль/л · мин. Основными факторами, определяющими скорость химических реакций, являются: природа реагирующих веществ, концентрация, температура, давление, присутствие катализатора и т. д.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – законом действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867).

Скорость гомогенной химической реакции (v) при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Так, в гомогенной реакции $mA_{(г)} + nB_{(г)} = pC_{(г)}$ уравнение для определения скорости реакций примет вид:

$$v = K \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (16)$$

где K – константа скорости реакции, численно равна скорости реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ 1 моль/л. Для гетерогенной химической реакции концентрации веществ в твердой фазе включаются в константу скорости, например, для реакции $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ скорость химической реакции примет вид:

$$v = K \cdot C_{O_2} \cdot D \cdot S,$$

где D – коэффициент диффузии (учитывает скорость подвода кислорода в зону реакции); S – площадь поверхности раздела фаз, m^2 .

Зависимость скорости реакции от температуры определяется приближенным правилом Вант-Гоффа.

При постоянной концентрации скорость химической реакции увеличивается в 2...4 раза при повышении температуры на каждые 10° . Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (17)$$

где v_{t_2} и v_{t_1} – скорости реакции соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах; γ – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10° .

В химической практике удобнее пользоваться продолжительностью (временем) реакции (τ):

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{1}{\tau_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (18)$$

где τ_2 и τ_1 – время реакции соответственно при температурах t_2 и t_1 .

В момент химического равновесия изменение энергии Гиббса в системе не происходит, т. е. $\Delta G = 0$. Константу химического равновесия легко найти из соотношения:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \cdot K_p. \quad (19)$$

Для простейших систем константу равновесия можно определить из равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент равновесия. Она выражает закон действующих масс для равновесных систем, зависит от природы реагирующих веществ (ΔH° и S°) и температуры, но не зависит от концентрации.

Например, в обратимой химической реакции:



скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакции равны, они выражены через парциальные давления компонентов в газовой смеси:

$$v_1 = K_1 P_A^a \cdot P_B^v;$$

$$v_2 = K_2 P_R^r \cdot P_D^d.$$

При химическом равновесии в газовой смеси $v_1 = v_2$ или

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{P_R^r \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^v} = K_p. \quad (20)$$

Постоянная K_p называется *константой химического равновесия*.

Константа равновесия может быть выражена через концентрации компонентов в растворе, например, через молярные доли (N):

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^v},$$

или через равновесные молярные концентрации веществ [C_M]:

$$K_C = \frac{[R]^r \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^v}. \quad (21)$$

При решении задач следует учитывать:

$$K_p = K_C [RT]^{\Delta n}, \quad (22)$$

где $\Delta n = r + d - a - v$.

Указанные способы выражения констант равновесия применимы для систем, находящихся при постоянных давлении и температуре либо при постоянных объеме и температуре.

Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях (концентрация, температура, давление). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации, температуры или давления определяется правилом Ле Шателье–Брауна (1884): если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, подействовать извне (т. е. изменить температуру, концентрацию или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции.

При повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается образованием меньшего числа молекул газообразных веществ. Если реакция идет без изменения объема, т. е. без изменения числа молекул газообразных веществ, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла ($\Delta H > 0$), эндотермической, а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Пример 1. В сосуде объемом 10 л находится 20 г водорода и 508 г паров иода. Какова будет концентрация этих веществ через 6 с, если средняя скорость реакции равна 0,02 моль/л · с.

Вариант решения. Молярные массы водорода и иода равны соответственно 2 и 254 г. Находим исходные концентрации реагирующих веществ. Исходные концентрации составляют:

а) водорода = 20/2 молей в 10 л или 1 моль/л;

б) иода = 508/254 молей в 10 л или 0,2 моль/л.

За 6 секунд концентрация водорода и иода уменьшилась:

$$\Delta C = v_{\text{ср}} \cdot \Delta t = 0,02 \text{ моль/л} \cdot \text{с} \cdot 6 \text{ с} = 0,12 \text{ моль/л.}$$

Конечные концентрации реагирующих веществ стали равными:

а) водорода: 1 – 0,12 = 0,88 моль/л;

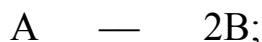
б) иода: 0,2 – 0,12 = 0,08 моль/л.

Пример 2. Во сколько раз изменится скорость химической реакции: $A_{(г)} + 2B_{(г)} = C_{(г)}$ в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,1 моль/л по сравнению со скоростью в первоначальный момент?

Исходные концентрации веществ: $C_A = 1$ моль/л, $C_B = 2$ моль/л.

Вариант решения. Согласно закону действующих масс начальная скорость прямой реакции: $v_0^{\text{нач}} = K \cdot C_A \cdot C_B^2 = K \cdot 1 \cdot 2^2 = 4K$ моль/л · с.

Изменение концентраций веществ А и В происходит в соответствии с уравнением реакции:



$$0,1 \text{ моль/л} - x;$$

$$x = 0,2 \text{ моль/л.}$$

Конечные концентрации веществ А и В соответственно равны:

$$C_A^{\text{кон}} = 1 - 0,1 = 0,9 \text{ моль/л};$$

$$C_B^{\text{кон}} = 2 - 0,2 = 1,8 \text{ моль/л.}$$

Скорость химической реакции в тот момент, когда концентрация веществ А и В уменьшится:

$$v^{\text{кон}} = K \cdot 0,9 \cdot 1,8^2 = 2,916 K \text{ моль/л} \cdot \text{с.}$$

Отношение $\frac{v_{\text{нач}}}{v_{\text{кон}}} = \frac{4 K}{2,916 K} = 1,37$ раз. Скорость химической реакции уменьшится в 1,37 раза.

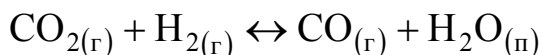
Пример 3. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Вариант решения. В соответствии с правилом Вант-Гоффа отношение скоростей при начальной и конечной температурах следующее:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{v_{120}}{v_{80}} = \gamma^{\frac{120 - 80}{10}},$$

$v_{120} / v_{80} = 3^4 = 81$ или $v_{120} = 81v_{80}$, т. е. скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

Пример 4. Химическое равновесие реакции



установилось при следующих концентрациях в моль/л:

$$[\text{CO}_2] = 7, [\text{H}_2] = 5, [\text{CO}] = 10, [\text{H}_2\text{O}] = 14.$$

Равновесие системы было нарушено из-за уменьшения концентрации воды до 11 моль/л. Вычислите новые равновесные концентрации всех веществ после сдвига равновесия.

Вариант решения. Вычисляем константу равновесия до смещения равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{10 \cdot 14}{7 \cdot 5} = 4.$$

Из условия задачи видно, что при уменьшении концентрации воды равновесие сместится в сторону прямой реакции согласно правилу Ле Шателье–Брауна. Смещение равновесия вызовет уменьшение концентраций CO_2 и H_2 и увеличение концентраций CO и H_2O . В соответствии с уравнением химической реакции все вещества реагируют в одинаковом соотношении. Обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через x моль/л.

После смещения равновесия новые равновесные концентрации:

$$[\text{CO}_2]' = (7 - x) \text{ моль/л}, [\text{H}_2]' = (5 - x) \text{ моль/л},$$

$$[\text{CO}]' = (10 + x) \text{ моль/л}, [\text{H}_2\text{O}]' = (11 + x) \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия после смещения равновесия примет вид:

$$K_c = 4 = \frac{[10 + x] \cdot [11 + x]}{[7 - x] \cdot [5 - x]},$$

$$x^2 - 23x + 10 = 0;$$

$$x_1 = 0,44 \text{ моль/л};$$

($x_2 = 22,5$ моль/л отбрасываем, т. к. исходные концентрации меньше).

Новые равновесные концентрации в моль/л:

$$[\text{CO}_2]' = 7 - 0,44 = 6,56; [\text{H}_2]' = 5 - 0,44 = 4,56;$$

$$[\text{CO}]' = 10 + 0,44 = 10,44; [\text{H}_2\text{O}]' = 11 + 0,44 = 11,44.$$

Пример 5. Константа равновесия системы $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 40. Определите, какой процент водорода и I_2 перейдут в HI , если исходные концентрации этих веществ составляют по 0,01 моль/л.

Вариант решения. Константа химического равновесия данной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}.$$

Обозначим изменение концентрации H_2 и I_2 через x моль/л, а $\text{HI} - 2x$ моль/л в соответствии с уравнением реакции. Равновесные концентрации H_2 и I_2 составят по $(0,01 - x)$ моль/л, а $\text{HI} - 2x$ моль/л. Подставим эти обозначения в выражение константы равновесия:

$$K_c = 40 = \frac{[2x]^2}{[0,01 - x]^2},$$

$$9x^2 - 0,2x + 0,001 = 0;$$

$$x_1 = 0,0146 \text{ моль/л,}$$

$$x_2 = 0,0076 \text{ моль/л.}$$

Отбрасываем большее значение x_1 , т. к. оно выше значения начальной концентрации. Для определения процентного перехода H_2 и I_2 в HI составляем пропорцию:

$$0,01 \text{ моль/л} - 100 \%;$$

$$0,0076 \text{ моль/л} - x \%;$$

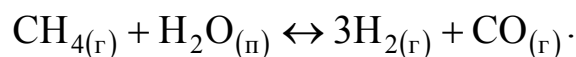
$x = 76 \%$, т. е. столько же % H_2 и I_2 перейдут в HI .

Удобно при решении задачи пользоваться материальным балансом реакции (табл. 3).

Таблица 3

Вещество	С начальная	С равновесная	ΔC
H_2	0,01	$0,01 - x$	$-x$
I_2	0,01	$0,01 - x$	$-x$
HI	0	$2x$	$+2x$

Пример 6. При изготовлении отливок методом литья по выжигаемым моделям возможна реакция:



Определите состав газовой смеси после заливки металла в форму, если исходная смесь состояла из 1 моля CH_4 и 0,1 моля паров H_2O , а $K_p = 1$. Считать, что других газов в системе нет.

Вариант решения. Составим материальный баланс реакции (табл. 4).

Таблица 4

Компонент	H_2O	CH_4	CO	H_2
Начальная концентрация, моль/л	0,1	1	–	–
Израсходовано в реакции, моль/л	x	x	–	–
Равновесная концентрация, моль/л	$0,1 - x$	$1 - x$	x	$3x$

Выражаем константу равновесия через молярные доли, в момент химического равновесия реакции число молей газовой смеси будет равно:

$$0,1 - x + 1 - x + x + 3x = 1,1 + 2x,$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{3x}{1,1 + 2x}\right)^3 \cdot \left(\frac{x}{1,1 + 2x}\right)}{\left(\frac{0,1 - x}{1,1 + 2x}\right) \cdot \left(\frac{1 - x}{1,1 + 2x}\right)} = 1; \quad x = 0,0298.$$

Равновесные концентрации, т. е. состав газовой смеси после заливки металла в формулу:

$$[\text{CH}_4] = 1 - 0,0298 = 0,9702 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 0,1 - 0,0298 = 0,0702 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}] = 0,0298 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2] = 3 \cdot 0,0298 = 0,0894 \text{ моль/л}.$$

Пример 7. В гомогенной газовой системе $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ равновесие установилось при концентрации: $[\text{B}] = 0,05$ моль/л; $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия $K_p = 0,04$. Вычислите исходные концентрации веществ А и В.

Вариант решения. Составим материальный баланс реакции (табл. 5).

Таблица 5

Компонент	$C_{\text{нач}}$	$C_{\text{кон}}$	ΔC
А	X	$X - 0,02$	$-0,02$
В	0,07	0,05	$-0,02$
С	0	0,02	$+0,02$
Д	0	0,02	$+0,02$

Выразим константу равновесия через молярные концентрации:

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}, \quad 0,04 = \frac{0,02 \cdot 0,02}{0,05(x - 0,02)},$$

$$0,002x = 0,00004;$$

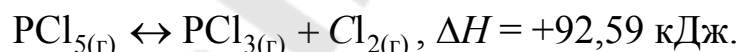
$$x = 0,22 \text{ моль/л.}$$

Начальные концентрации:

$$C_A^{\text{нач}} = 0,22 \text{ моль/л;}$$

$$C_B^{\text{нач}} = 0,05 + 0,02 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

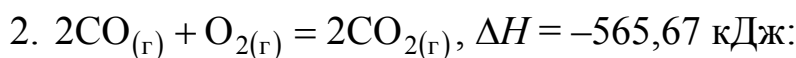
Пример 8. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению:



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции?

Вариант решения. Смещением, или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление смещения равновесия определяется по принципу Ле Шателье–Брауна: а) т. к. реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

Пример 9. Куда сместится равновесие в реакциях:



- а) при повышении температуры;
- б) при понижении давления;
- в) при повышении концентрации исходных веществ?

Вариант решения. Согласно принципу Ле Шателье–Брауна равновесие смещается:

– для *первой реакции*:

а) \rightarrow равновесие смещается вправо, в сторону эндотермической реакции;

б) \leftrightarrow равновесие не смещается, число газообразных молекул не изменяется;

в) \rightarrow равновесие смещается в сторону прямой реакции, уменьшающей концентрации исходных веществ;

– для *второй реакции*:

а) \leftarrow равновесие смещается влево в сторону эндотермической реакции;

б) \leftarrow равновесие смещается в сторону обратной реакции, увеличивающей число газообразных молекул;

в) \rightarrow равновесие смещается в сторону прямой реакции, уменьшающей концентрации исходных веществ.

Контрольные задания

46. Во сколько раз станет больше скорость прямой реакции, по сравнению со скоростью обратной реакции в системе $\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если увеличить давление в 2 раза? Ответ подтвердите расчетом.

47. Исходные концентрации равны: $C_A = 1$ моль/л, $C_B = 2$ моль/л. Вычислите, во сколько раз изменится скорость химической реакции: $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)}$ в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л по сравнению со скоростью в первоначальный момент.

48. Напишите выражения для скоростей следующих реакций:
 $2\text{Al}_{(т)} + 3\text{Cl}_{2(г)} = 2\text{AlCl}_{3(т)}$; $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$.

49. Реакция протекает по уравнению $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HCl}_{2(г)}$. Начальная концентрация водорода – 0,8 моль/л; хлора – 0,6 моль/л;

константа скорости – 0,4 моль/л. Определите скорость реакции в начальный момент и по истечении некоторого времени, когда концентрация водорода уменьшится на 0,4 моль/л.

50. В реакции $A + 3B = C$ начальная концентрация вещества А была 0,5 моль/л. Через некоторое время концентрация вещества С стала – 0,2 моль/л, а вещества В – 0,1 моль/л. Определите начальную концентрацию вещества В, конечную концентрацию вещества А и начальную скорость.

51. Как изменится скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$, протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 4 раза? Ответ подтвердите расчетом.

52. При повышении температуры на каждые 10° скорость химической реакции увеличивается в 3 раза. Как изменится скорость этой реакции, если понизить температуру от 100 до $70^\circ C$?

53. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 3. При какой температуре следует проводить эту реакцию, чтобы скорость реакции, идущей при $120^\circ C$, уменьшилась в 9 раз?

54. При $150^\circ C$ некоторая реакция заканчивается за 16 минут. Через сколько минут закончилась бы эта реакция при $200^\circ C$, если температурный коэффициент равен 3?

55. Определите температурный коэффициент реакции, если при охлаждении реакционной смеси с 90 до $50^\circ C$ скорость реакции уменьшилась в 256 раз.

56. Скорость реакции $A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ при повышении на каждые $10^\circ C$ увеличивается в 3 раза. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции при повышении температуры на $60^\circ C$?

57. Вычислите, как изменится скорость химической реакции $A_{(г)} + 3B_{(г)} = 2C_{(г)}$, если разбавить растворы исходных веществ в 3 раза?

58. Две реакции при $30^\circ C$ протекают с одинаковой скоростью ($v_1 = v_2$). Температурный коэффициент первой реакции равен 2, а второй – 4. Как будут относиться скорости обеих реакций ($v_1 : v_2$), если реакцию проводить при $60^\circ C$?

59. Напишите выражение скорости для реакции $2CO_{(г)} + O_{2(г)} = 2CO_{2(г)}$. Вычислите, как изменится скорость реакции при увеличении концентраций вступающих в реакцию веществ в 5 раз?

60. Средняя скорость реакции $A_{(г)} + B_{(г)} = C_{(г)}$ равна 0,02 моль/(л. с.). Каковы будут концентрации веществ А, В, С через 50 с после начала

реакции, если их начальные концентрации были соответственно 4 и 6 моль/л.

61. Реакция идет по уравнению: $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ стали: $[\text{HCl}] = 0,25$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,1$ моль/л. Какими были концентрации исходных веществ?

62. Исходные концентрации $(\text{NO})_{\text{исх}}$ и $(\text{Cl}_2)_{\text{исх}}$ в гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO.

63. Реакция идет по уравнению $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(г)}$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $C_{\text{N}_{2(г)}} = 0,049$ моль/л; $C_{\text{O}_2} = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрации этих веществ в момент, когда концентрация C_{NO} стала равной 0,005 моль/л.

64. В гомогенной системе $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,2$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 1,2$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и CO.

65. Равновесие гомогенной системы $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,14$ моль/л; $[\text{Cl}_2]_p = 0,14$ моль/л; $[\text{HCl}]_p = [\text{O}_2]_p = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

66. В гомогенной системе $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)}$ равновесные концентрации реагирующих газов: $[\text{A}] = 0,06$ моль/л; $[\text{B}] = 0,12$ моль/л; $[\text{C}] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ A и B.

67. В гомогенной газовой системе $\text{A}_{(г)} + 2\text{B}_{(г)} \leftrightarrow \text{C}_{(г)} + \text{D}_{(г)}$ равновесие установилось при концентрациях: $[\text{B}] = 0,05$ моль/л и $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ A и B.

68. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)}$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

69. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$, если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}]_p = 0,04$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,064$ моль/л; $[\text{H}_2]_p = 0,016$ моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и CO ?

70. Константа равновесия гомогенной системы $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 0,40$ моль/л.

71. Куда сместится равновесие в реакциях: $2\text{HBr}_{(г)} \leftrightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)}$, $\Delta H = +17,3$ ккал; $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H = -135,2$ ккал; $\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{(г)}$, $\Delta H = +43,2$ ккал; $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{2(г)}$, $\Delta H = +9,6$ ккал: а) при повышении температуры; б) при повышении давления; в) при понижении концентрации исходных веществ?

72. Как отразится повышение давления на следующих равновесиях: $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$, $\text{CO}_{2(г)} + \text{C}_{(\text{ТВ})} \rightarrow 2\text{CO}_{(г)}$; $\text{CaCO}_{3(т)} \rightarrow \text{CaO}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)}$.

73. Равновесие реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = [\text{COCl}_2] = 0,01$ моль/л. Определите константу равновесия и исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора.

74. Вычислите равновесную концентрацию SO_3 (моль/л) в реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$, если известно, что в момент равновесия $[\text{SO}_2] = 3$ моль/л, $[\text{O}_2] = 2$ моль/л, а константа равновесия равна 8.

75. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}]_p = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2]_p = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2]_p = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и O_2 .

3. РАСТВОРЫ, СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ. СВОЙСТВА И ЗАКОНЫ РАСТВОРОВ

Раствором называется твердая, жидкая или газообразная гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Концентрацией называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в известном объеме раствора или растворителя.

Массовый процент (процентная концентрация). Массовая процентная концентрация ($C\%$) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 граммах (единицах массы) раствора. Например, выражение «3%-ный раствор KOH» означает, что в каждом 100 г раствора содержится 3 г KOH и 97 г H₂O.

Молярная концентрация. Молярная концентрация (C_M) определяется числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Для обозначения молярной концентрации пользуются буквой M. Так, 0,1 M HCl означает раствор соляной кислоты, в каждом литре которого содержится одна десятая часть моля HCl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и т. д. моля растворенного вещества в 1 л раствора, называются двумолярными (2M), трехмолярными (3M), четырехмолярными (4M) и т. д. Растворы, содержащие в 1 л доли молей, например, 0,1; 0,2; 0,01; 0,001, называются соответственно децимолярными (0,1M), двумолярными (0,2M), сантимольными (0,01M), миллимольными (0,001M) и т. д.

Эквивалентная (нормальная) концентрация. Эквивалентная, или нормальная концентрация (C_N) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1 литре раствора. Для обозначения нормальной концентрации пользуются буквой n. (с точкой). Так, 1 n. HCl означает раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса HCl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и т. д. эквивалентной массы растворенного вещества, называются двунормальными, трехнормальными, четырехнормальными и т. д., а содержащие доли эквивалента, например 0,1; 0,02; 0,001, называются соответственно децинормальными (0,1 n.), двусантинормальными (0,02 n.), миллинормальными (0,001 n.).

Эквивалентная масса элемента ($m_{\text{Э}}$) – это частное от деления молярной массы элемента на его валентность. Например,

$$M_{\text{Э(Mg)}} = 24,3/2 = 12,15 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса оксида элемента – сумма эквивалентных масс элемента и кислорода. Например,

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{O}) = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу кислоты определяют как частное от деления ее молярной массы на основность кислоты, т. е. на число атомов (ионов) водорода, способных к обмену или замещению на металл. Например,

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу основания находят делением молярной массы основания на его кислотность, т. е. на число OH^- ионов. Например,

$$m_{\text{Э}}[\text{Al}(\text{OH}_3)] = 78/3 = 26 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентная масса соли может быть вычислена как частное от деления ее молярной массы на произведение числа атомов металла и его валентности. Например,

$$m_{\text{Э}}[\text{Al}_2\text{SO}_4] = 342/2 \cdot 3 = 57 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалентов $[C_{\text{ЭКВ}}]$. Молярная концентрация эквивалента – это отношение массы растворенного вещества, выраженного в молярных массах эквивалента, содержащейся в системе, к объему этой системы.

Молярная масса эквивалента вещества (моль) – это масса одного моля эквивалента этого вещества.

Эквивалент (Э) – количество вещества в молях, равноценное 1 молю атомов (ионов) водорода в реакциях ионного обмена и замещения, а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону (\bar{e}).

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности ($1/Z$) на молярную массу этого вещества:

$$M\left[\frac{1}{Z}(X)\right] = \frac{1}{Z}M(X),$$

где X – вещество.

Эквивалент и фактор эквивалентности численно совпадают.

Молярную концентрацию эквивалента выражают: моль экв/л, допускается обозначение «н.» (см. пример 13).

Моляльная концентрация (моляльность). Моляльная концентрация (C_m) выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг чистого растворителя. Обозначается моляльность буквой m . Например, $2m \text{ H}_2\text{SO}_4$ означает раствор, в котором на 1 кг воды приходится 2 моля H_2SO_4 .

Моляльная концентрация рассчитывается по формуле

$$C_m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}, \quad (23)$$

где m_2 – масса растворенного вещества, г; M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 – масса растворителя, г.

Молярная доля. Молярная доля компонента в растворе равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющих в растворе. Обозначается молярная доля буквой N_i :

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i},$$

где N_i – молярная доля i -го компонента; n_1, n_2, n_i – число молей каждого компонента.

Титр раствора. Под *титром* понимают число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Титр обозначают буквой T с указанием формулы соответствующего вещества. Например, выражение $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049$ г/мл означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 г H_2SO_4 .

Титр можно рассчитать, если известна нормальность раствора:

$$T = \frac{C_n \cdot m_{\text{Э}}}{1000}, \quad (24)$$

где C_n – нормальная концентрация; $m_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль.

Переход от одного способа выражения концентрации к другому, связанный с использованием плотности раствора. Плотность раствора (ρ) – это масса 1 см^3 (мл) раствора.

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (25)$$

где ρ – плотность, г/ см^3 (г/мл); m – масса раствора, г; V – объем раствора, см^3 (мл).

Закон эквивалентов для растворов. Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть V_1 л раствора вещества 1 с нормальной концентрацией $C_{н1}$ реагирует с V_2 л раствора вещества 2 с нормальной концентрацией $C_{н2}$. Это означает, что в реакцию вступило $C_{н1} \cdot V_1$ эквивалентов вещества 1 и $C_{н2} \cdot V_2$ эквивалентов вещества 2. Но вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно:

$$V_1 \cdot C_{н1} = V_2 \cdot C_{н2}, \quad (26)$$

или
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{н2}}{C_{н1}}.$$

Таким образом, объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их нормальным концентрациям (закон эквивалентов для растворов).

Коллигативные свойства и законы растворов. Общими являются свойства растворов, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ, их называют *коллигативными* (коллективными). К общим свойствам растворов относятся понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотического давления. Французский ученый Р. Рауль открыл закон, согласно которому относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле (N) растворенного нелетучего вещества (первый закон Рауля):

$$\frac{\Delta p}{p^0} = N, \quad \Delta p = p^0 - p, \quad (27)$$

где Δp – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, мм рт. ст.; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором, мм рт. ст.; p^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя, мм рт. ст.

Повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации растворов по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально молярной (C_m) концентрации растворов (второй закон Рауля):

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_m,$$

$$\Delta t_{\text{крист}} = K_k \cdot C_m, \quad (28)$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{крист}}$ – повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации (замерзания), °С, соответственно;

$$\Delta t_{\text{крист}} = \Delta t_{\text{крист.растворителя}} - \Delta t_{\text{крист.раствора}},$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \Delta t_{\text{кип.раствора}} - \Delta t_{\text{кип.растворителя}}.$$

K_3 и K_k – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, показывают повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации для одномолярных растворов, характеризуют только растворитель.

Для воды: $K_3 = 0,52$ °С, $K_k = 1,86$ °С. При фазовых переходах, например, плавление ↔ кристаллизация, понижение температуры кристаллизации рассчитывается согласно закону Рауля по формуле

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} N_c, \quad (29)$$

где $T_{\text{кр}}$ – температура фазового перехода (кристаллизации), К; N_c – молярная доля; $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота фазового перехода, кДж/моль; R – газовая постоянная, Дж/моль · К.

Осмотическое давление раствора численно равно давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии, если занимало бы объем раствора (закон Вант-Гоффа). Вант-Гофф предположил, что для расчета осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$.

Математическое выражение закона Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T, \quad (30)$$

где $p_{\text{осм}}$ – осмотическое давление; C – молярная концентрация раствора, C_m , моль/л; R – газовая постоянная раствора:

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 62400 \text{ мл} \cdot \text{мм рт. ст./моль} \cdot \text{К}.$$

Законы Рауля справедливы для разбавленных растворов неэлектролитов. Свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворенное вещество является электролитом и распадается (диссоциирует) в растворе на

ионы, то число частиц в растворе увеличивается. Поэтому в растворах электролитов понижение давления насыщенного пара, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения больше, чем в растворе неэлектролита той же молярной концентрации.

Для разбавленных растворов электролитов (растворов солей, кислот, оснований) законы Рауля и Вант-Гоффа имеют вид:

$$\begin{aligned}\Delta t'_{\text{кип}} &= i \cdot K_{\text{э}} \cdot C_m; \\ \Delta t'_{\text{крист}} &= i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_m; \\ p'_{\text{осм}} &= i \cdot C \cdot R \cdot T; \\ \Delta p' &= i \cdot p^0 \cdot N_2,\end{aligned}\tag{31}$$

где i – изотонический коэффициент;

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{крист}}}{\Delta t_{\text{кр}}} = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}} = \frac{\Delta P'}{\Delta P},\tag{32}$$

где $\Delta t'_{\text{кип}}$, $\Delta t'_{\text{крист}}$, $p'_{\text{осм}}$, $\Delta p'$ – повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации, величина осмотического давления раствора электролита, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором электролита.

Между изотоническим коэффициентом (i) и степенью диссоциации электролита (α) существует связь:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1},\tag{33}$$

где n – число ионов, на которые диссоциирует молекула электролита.

Для сильных электролитов вычисляемая степень диссоциации является «кажущейся», т. к. степень диссоциации сильных электролитов в разбавленных растворах равна 1 и казалось бы $i = n$, но в действительности $i < n$, ибо между ионами в растворе существует электростатическое взаимодействие.

Пример 1. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 10%-ного раствора хлорида магния MgCl_2 плотностью (ρ) $1,1 \text{ г/см}^3$. Чему равен титр раствора?

Вариант решения. Молярная концентрация (C_m , молярность) – это число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Эквивалентная концентрация (C_n , нормальность) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора.

Молярная масса $M_{\text{MgCl}_2} = 95,3$ г/моль.

Эквивалентная масса $m_{\text{Э}(\text{MgCl}_2)} = 95,3/2 = 47,65$ г/моль.

Масса (m) 1 л раствора $\text{MgCl}_2 = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,1 = 1100$ г.

Составляем пропорцию, чтобы найти массу MgCl_2 в 1 л раствора:

100 г раствора – 10 г MgCl_2 ;

1100 г — x ;

$x = 110$ г MgCl_2 .

Молярность раствора $C_m = 110/95,3 = 1,15$ М.

Нормальность раствора $C_n = 110/47,65 = 2,30$ н.

Титром раствора (T) называется число граммов растворенного вещества в 1 см³ (мл) раствора:

$T = 110/1000 = 0,11$ г/мл.

Пример 2. На нейтрализацию 50 см³ раствора соляной кислоты израсходовано 25 см³ 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты? Сколько граммов кислоты в 1 л раствора?

Вариант решения. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям согласно закону эквивалентов:

$$V_{\text{кислоты}} \cdot C_{\text{н кислоты}} = V_{\text{щелочи}} \cdot C_{\text{н щелочи}};$$

$$50 \cdot C_{\text{н}} = 25 \cdot 0,5;$$

$$C_{\text{н кислоты}} = 25 \cdot 0,5/50 = 0,25 \text{ н.}$$

Эквивалентная масса HCl :

$$m_{\text{ЭHCl}} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

Масса соляной кислоты HCl в 1 л раствора:

$$m = C_{\text{н(HCl)}} \cdot m_{\text{Э(HCl)}} = 0,25 \cdot 36,5 = 9,125 \text{ г.}$$

Пример 3. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 плотностью 1,105 г/см³ требует для приготовления 1 л 3%-ного раствора с плотностью 1,03 г/см³?

Вариант решения. Массовый процент или процентная концентрация раствора показывает число граммов (единиц массы) растворенного вещества, содержащееся в 100 граммах (единицах массы) раствора.

Рассчитаем, какое количество Na_2CO_3 требуется для приготовления 1 л 3%-ного раствора:

$$100 \text{ г раствора} - 3 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3;$$

$$1000 \cdot 1,03 - x;$$

$$x = 30,9 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу 10%-ного раствора Na_2CO_3 , в которой содержатся 30,9 г Na_2CO_3 .

$$100 \text{ г раствора} - 10 \text{ г } \text{Na}_2\text{CO}_3;$$

$$m \quad \text{---} \quad 30,9 \text{ г};$$

$$m = 309 \text{ г.}$$

Зная массу раствора, рассчитаем объем требуемого раствора:

$$V = 309/1,105 = 279,64 \text{ мл.}$$

Пример 4. Чему равна нормальность 40%-ного раствора КОН плотностью $1,42 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 2 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

Вариант решения. Нормальная концентрация (C_n , нормальность) показывает число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора. Находим массу (m) 1 л раствора и число граммов КОН:

$$m = 1000 \cdot 1,42 = 1420 \text{ г};$$

$$100 \text{ г}_{\text{раствора}} - 40 \text{ г КОН};$$

$$1420 \text{ г} - x \text{ КОН};$$

$$x = 568 \text{ г КОН.}$$

Эквивалентная масса КОН: $m_{\text{э(КОН)}} = 56/1 = 56 \text{ г/моль.}$

Нормальность раствора:

$$C_n = 568/56 = 10,14 \text{ н.}$$

После прибавления воды масса раствора:

$$m = 1420 + 2000 = 3420 \text{ г.}$$

Рассчитаем процентную концентрацию:

$$\begin{aligned}100 \text{ г раствора} & - y \text{ г KOH}; \\3420 & - 568 \text{ г}; \\y & = 16,6 \text{ \%}.\end{aligned}$$

Пример 5. Вычислите моляльную концентрацию 16%-ного раствора хлорида алюминия AlCl_3 плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$. Какова молярная доля AlCl_3 ?

Вариант решения. Молярная масса AlCl_3 : $M_{\text{AlCl}_3} = 133,5 \text{ г/моль}$. Моляльная концентрация (C_m , моляльность) показывает число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Находим массу AlCl_3 в 1000 г растворителя, принимая во внимание, что в 100 г раствора находится 16 г растворенного вещества и 84 г воды:

$$\begin{aligned}16 \text{ г AlCl}_3 & - 84 \text{ г H}_2\text{O}; \\x & \text{ — } 1000 \text{ г}; \\x & = 190,5 \text{ г AlCl}_3.\end{aligned}$$

Моляльность раствора:

$$C_m = 190,5/133,5 = 1,43 \text{ моль/кг}.$$

Молярная доля (N) компонента в растворе равна отношению числа молей этого компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющих в растворе:

$$N = \frac{16/133,5}{16/133,5 + 84/18} = \frac{0,1198}{0,1198 + 4,66} = \frac{0,1198}{4,7798} = 0,025.$$

Пример 6. Необходимо определить температуру кристаллизации сплава железа с 4,43 % углерода (ледебурита), если температура плавления железа 1812 К , а теплота плавления – $15,2 \text{ кДж/моль}$.

Вариант решения. Понижение температуры кристаллизации сплава железа с 4,43 % углерода (ледебурита) рассчитываем согласно закону Рауля, учитывая, что $\Delta t = \Delta T$:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} N_c,$$

где $T_{\text{кр}}$ – температура фазового перехода, К ; N_c – молярная доля углерода в железе; $\Delta H_{\text{кр}}$ – теплота фазового перехода, кДж/моль ; $R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Определим молярную долю углерода в железе:

$$N_c = \frac{\frac{4,43}{12}}{\frac{4,43}{12} + \frac{95,57}{55,85}} = 0,1775.$$

Понижение температуры кристаллизации сплава (ледебурита):

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{8,314 \cdot 1812^2}{15200} 0,1775 = 319 \text{ (К)}.$$

Следовательно, температура кристаллизации ледебурита:

$T_{\text{кр}} = 1812 - 319 = 1493 \text{ К}$, что и согласуется с опытными данными (1425 К).

Пример 7. Рассчитайте величину осмотического давления раствора, содержащего в литре 3,1 анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, температура раствора 21 °С.

Вариант решения. Осмотическое давление раствора неэлектролита находим по закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{м}} RT = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} RT,$$

где m_2 – масса растворенного вещества, г; M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль; $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация раствора, моль/л; R – газовая постоянная, 0,082 л · атм/моль · К; T – абсолютная температура раствора, К; V – объем раствора, л.

Вычисляем осмотическое давление:

$$P_{\text{осм}} = \frac{3,1 \cdot 0,082 \cdot 294}{93 \cdot 1} = 0,8 \text{ атм}.$$

Пример 8. При 42 °С давление водяного пара 61,5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Вариант решения. Согласно первому закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = N_2 = \frac{v_2}{v_2 + v_1},$$

где Δp – понижение давления пара растворителя над раствором, мм рт. ст.; p_0 – давление пара над чистым растворителем, мм рт. ст.; N_2 – молярная доля растворенного вещества; v_1 – число молей растворителя; v_2 – число молей растворенного вещества.

Для приближенных расчетов используем формулу

$$\Delta p = p_0 N_2 \approx p_0 v_2 / v_1 \approx p_0 m_2 \cdot M_1 / M_2 \cdot m_1.$$

Вычисляем понижение давления пара растворителя над раствором:

$$\Delta p = 61,5 \cdot 36 \cdot 18 / 180 \cdot 540 = 0,41 \text{ мм рт. ст.}$$

Пример 9. Раствор, содержащий 0,85 г хлорида цинка ZnCl_2 в 125 г воды, замерзает при $-0,23$ °С. Определите степень диссоциации ZnCl_2 в этом растворе.

Вариант решения. Степень диссоциации электролита (α) можно найти по формуле

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} 100 \%,$$

где i – изотонический коэффициент; n – число ионов, на которое распадается при диссоциации молекула электролита.

Поскольку $\text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ распадается на 3 иона, то $n = 3$.

Изотонический коэффициент (i) может быть рассчитан как отношение экспериментальных данных ($\Delta t'_{\text{кр}}$), к тем же величинам ($\Delta t_{\text{кр}}$), вычисленным без учета диссоциации электролита:

$$i = \frac{\Delta t'_{\text{кр}}}{\Delta t_{\text{кр}}};$$

$$\Delta t'_{\text{кр}} = 0 - (-0,23) = 0,23 \text{ °С};$$

$\Delta t_{\text{кр}}$ рассчитаем, исходя из второго закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m = K_{\text{кр}} \cdot m_2 \cdot 1000 / M_2 \cdot m_1,$$

где $\Delta t_{\text{кр}}$ – понижение температуры замерзания раствора, °С; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа воды, равная 1,86 °С; m_1 – масса растворителя, г; m_2 – масса растворенного вещества, г; M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

$$\Delta t_{\text{кр}} = 1,86 \frac{0,85 \cdot 1000}{136 \cdot 125} = 0,093;$$

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кр}}^1}{\Delta t_{\text{кр}}} = \frac{0,23}{0,093} = 2,47.$$

Зная изотонический коэффициент i , рассчитаем α :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{i-1}{3-1} \cdot 100 \% = \left(\frac{2,47-1}{2} 100 \% \right) = \left(\frac{1,47}{2} 100 \% \right) = \\ &= 0,735 \cdot 100 \% = 73,5 \%. \end{aligned}$$

Пример 10. Вычислите эбуллиоскопическую постоянную K_3 для воды. Теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ равна 40,685 кДж/моль.

Вариант решения. Процессы, сопровождающиеся фазовыми превращениями, позволяют найти взаимосвязь между температурой фазового превращения и концентрацией. Например, при испарении воды, следует применить следующее математическое выражение закона Рауля:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{исп}}} N,$$

где T – температура фазового перехода (кипения), К; N – молярная доля вещества; $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота фазового перехода, (испарения) кДж/моль; R – 8,314 Дж/(моль · К).

Для одномоляльных растворов $K_3 = \Delta T$, то

$$\begin{aligned} K_3 &= \frac{RT_{\text{кип}}^2 \cdot N}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{8,314 \cdot (373)^2}{40685} \cdot \frac{1}{\frac{1000}{18}} = \\ &= \frac{8,314 \cdot (373)^2 \cdot 18}{40685 \cdot 1000} = 0,512 \text{ К/моль}. \end{aligned}$$

Пример 11. При 295 К и давлении 51987 Па растворимость водорода в анилине составляет 10,6 кг/м³, а при температуре 295 К и давлении 154628 Па растворимость водорода составляет 31,6 кг/м³. Соблюдается при этих условиях закон Генри?

Вариант решения. Согласно закону Генри растворимость газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению над жидкостью: $C = K \cdot p$, где C – растворимость газа в жидкости, кг/м³; K – коэффициент пропорциональности (константа Генри); p – парциальное давление газа над жидкостью, Па.

Если закон Генри соблюдается, то отношение давления к равновесной концентрации газа в жидкости – величина постоянная и пропорциональна константе Генри:

$$51987/10,6 = 4904,4 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кг};$$

$$154628/31,6 = 4893,29 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кг}.$$

Так как эти соотношения приблизительно равны, то закон Генри соблюдается.

Пример 12. Вычислите процентную концентрацию водного раствора мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, зная, что температура кристаллизации этого раствора равна $-0,465^\circ\text{C}$.

Вариант решения. Температура кристаллизации чистой воды 0°C , следовательно, $\Delta t_{\text{кр}} = 0 - (-0,465) = 0,465^\circ\text{C}$. Молярная масса $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ равна 60 г/моль . Находим массу (m_2) растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г воды, по формуле (второй закон Рауля):

$$\Delta t_{\text{крист}} = K_{\text{к}} \cdot C_m = K_{\text{к}} \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot 1000} = K_{\text{к}} \frac{m_2}{M_2};$$

$$m_2 = \frac{\Delta t \cdot M_2}{K_{\text{к}}} = \frac{0,465 \cdot 60}{1,86} = 15 \text{ г}.$$

Общая масса раствора (m), содержащая 15 г мочевины, составляет:

$$m = 1000 + 15 = 1015 \text{ г}.$$

Процентное содержание мочевины в данном растворе находим из соотношения:

$$1015 \text{ г раствора} - 15 \text{ г вещества};$$

$$100 \text{ г} - x;$$

$$x = 1,48 \text{ \%}.$$

Пример 13. Рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора сульфата калия, если в 200 мл раствора содержится $1,74 \text{ г}$ соли.

Вариант решения. Значение молярной концентрации эквивалента определяется количеством вещества эквивалента, содержащимся в 1 л раствора, и может быть рассчитано по формуле

$$C_{\text{экв}}\left(\frac{1}{Z}\text{K}_2\text{SO}_4\right) = \frac{m\text{K}_2\text{SO}_4}{M\left(\frac{1}{z}\text{K}_2\text{SO}_4\right)V}, \quad (34)$$

где V – объем раствора в л; $1/z$ – фактор эквивалентности.

В реакции обмена могут замещаться два однозарядных катиона K^+ соли K_2SO_4 , равноценных двум ионам (атомам) водорода, поэтому $Z = 2$, а фактор эквивалентности $(1/Z) = 1/2$.

Поэтому молярная масса эквивалента сульфата калия:

$$M_{(1/2\text{K}_2\text{SO}_4)} = 1/2M_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 1/2 \cdot 174 = 87 \text{ г/моль}.$$

Подставляем численные значения в формулу (34) и определяем молярную концентрацию эквивалента: $C_{\text{экв}} = 1,74/87 \cdot 0,2 = 0,1$ моль экв/л, или 0,1 н. (совпадение с нормальной концентрацией).

Контрольные задания

76. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью $1,178 \text{ г/см}^3$.

77. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г КОН, требуется 50 см^3 раствора кислоты. Вычислите нормальность раствора кислоты.

78. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию ее потребовалось 35 см^3 0,4 н. раствора NaOH? Каков титр раствора NaOH?

79. Из 10 кг 20%-ного раствора при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна процентная концентрация охлажденного раствора?

80. Смешали 247 г 62%-ного и 145 г 18%-ного раствора серной кислоты. Какова процентная концентрация полученного раствора?

81. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см^3 ?

82. На нейтрализацию 31 см^3 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см^3 раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ?

83. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия (пл. $1,105 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора (пл. $1,02 \text{ г/см}^3$)?

84. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н. раствора H_2SO_4 прибавить 125 см^3 0,2 н. раствора КОН?

85. Вычислите молярную, эквивалентную и молярную концентрации 16%-ного раствора хлорида алюминия плотностью $1,149 \text{ г/см}^3$.

86. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 см^3 раствора AgNO_3 , потребовалось 50 см^3 0,2 н. раствора HCl . Какова нормальность раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок?

87. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,12 \text{ г/см}^3$. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

88. Какой объем 50%-ного раствора KOH (пл. $1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (пл. $1,048 \text{ г/см}^3$).

89. К 3 л 10%-ного раствора HNO_3 плотностью $1,054 \text{ г/см}^3$ прибавили 5 л 2%-ного раствора той же кислоты плотностью $1,009 \text{ г/см}^3$. Вычислите процентную и молярную концентрации полученного раствора, объем которого равен 8 л.

90. Чему равна нормальность 30%-ного раствора NaOH плотностью $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

91. 40 мл раствора, содержащего 0,2 г растворенного вещества, при 27°C обнаруживают осмотическое давление, равное 1,2 атм. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

92. Вычислите осмотическое давление при 0°C раствора, содержащего 3,72 г анилина в 1 л раствора (формула анилина – $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

93. При 0°C давление пара эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ составляет 184,9 мм рт. ст. Найдите для той же температуры давление пара 5%-ного раствора анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в эфире.

94. Вычислите осмотическое давление 0,25 молярного раствора сахара при 38°C .

95. Каково будет при 65°C давление пара раствора, содержащего 13,68 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 90 г воды, если давление водяного пара при той же температуре составляет 187,5 мм рт. ст.?

96. В 250 мл раствора содержится 2,3 г растворенного вещества, осмотическое давление раствора при 27°C равно 2,46 атм. Вычислите молярную массу вещества.

97. Осмотическое давление раствора, содержащего 3 г сахара в 250 мл раствора, равно 0,82 атм при 12°C . Определите молярную массу сахара.

98. Раствор, содержащий в литре 3,75 г формалина, обладает осмотическим давлением 2,8 атм при 0°C . Определите молярную массу формалина.

99. Сколько граммов сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ содержится в 250 мл раствора, если осмотическое давление его при 7°C составляет 2,8 атм?

100. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 45 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, достигнет 6 атм?

101. Рассчитайте величину осмотического давления раствора, содержащего в литре 0,033 молей анилина $C_6H_5NH_2$. Температура раствора $21^\circ C$.

102. Вычислите осмотическое давление раствора, в 100 мл которого содержится 4,5 г ацетона $(CH_3)_2CO$ при $0^\circ C$.

103. Вычислите осмотическое давление раствора, в 1,2 л которого содержится 20,5 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, при $22^\circ C$.

104. При $50^\circ C$ давление пара раствора, содержащего в 200 г этилового спирта C_2H_5OH 23 г растворенного вещества, равно 207,2 мм рт. ст. Давление пара чистого спирта при той же температуре равно 219,8 мм рт. ст. Определите молярную массу растворенного вещества.

105. При растворении 0,4 г некоторого вещества в 10 г воды температура кристаллизации раствора понижается на $1,24^\circ C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

106. Чему равно давление пара раствора, содержащего 46 г глицерина $C_3H_3(OH)_3$ в 900 г воды при $40^\circ C$? Давление пара воды при $40^\circ C$ равно 55,32 мм рт. ст.

107. При $42^\circ C$ давление водяного пара 61,5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара, если при этой же температуре в 180 г воды растворить 12 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

108. Сколько граммов глюкозы $C_6H_{12}O_6$ следует растворить в 260 г воды для получения раствора, температура кипения которого превышает температуру кипения чистого растворителя на $0,05^\circ C$?

109. Давление пара воды при $25^\circ C$ составляет 23,76 мм рт. ст. Вычислить для той же температуры давление пара раствора, в 450 г которого содержится 90 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

110. Вычислите температуру кристаллизации 2%-ного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

111. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при $-0,279^\circ C$. Вычислите молярную массу глицерина.

112. Вычислите температуру кипения раствора, содержащего 100 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 750 г воды.

113. Определите молярную массу анилина, зная, что при $30^\circ C$ давление пара раствора, содержащего 3,09 г анилина в 370 г эфира $(C_2H_5)_2O$, равно 643,6 мм рт. ст., а давление пара чистого эфира при той же температуре равно 647,9 мм рт. ст.

114. При $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление пара эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ составляет $184,9$ мм рт. ст. Найдите для той же температуры давление 10%-ного раствора бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в эфире.

115. Давление пара воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $17,54$ мм рт. ст. Сколько граммов сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ следует растворить в 720 г воды для получения раствора, давление пара которого на $0,14$ мм рт. ст. меньше давления пара воды?

116. Давление водяного пара равно $233,8$ мм рт. ст. при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. При той же температуре давление пара раствора, содержащего в 270 г воды 12 г растворенного вещества, равняется $230,68$ мм рт. ст. Определите молярную массу растворенного вещества.

117. Давление пара раствора 27 г неэлектролита в 108 г воды при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 270 мм рт. ст., давление пара воды при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $289,1$ мм рт. ст. Вычислите молярную массу неэлектролита.

118. Температура кипения раствора, содержащего $3,05$ г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 125 г тетрахлорметана, равна $61,88\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура кипения тетрахлорметана $61,12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу тетрахлорметана.

119. Раствор, содержащий $1,22$ г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при $46,529\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения сероуглерода $46,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

120. Каково будет при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление пара раствора, содержащего $0,2$ моль сахара в 450 г воды? Давление водяного пара при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $17,54$ мм рт. ст.

121. Раствор, содержащий $8,5$ г NaNO_3 в 100 г воды, кристаллизуется при $-3,04\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите степень диссоциации NaNO_3 .

122. При растворении 12 г едкого натра NaOH в 100 г H_2O температура кипения повышается на $2,65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации NaOH в растворе.

123. Осмотическое давление $0,01$ н. раствора KNO_3 составляет при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 367000 мм рт. ст. Вычислите степень диссоциации соли.

124. Вычислите степень диссоциации CaCl_2 в растворе, содержащем $0,0995$ моль CaCl_2 в 500 г воды. Температура кристаллизации такого раствора равна $-0,740\text{ }^{\circ}\text{C}$.

125. Раствор KJO_3 , в 500 мл которого содержится $5,33$ г соли, оказывает при $17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление, равное $2,18$ атм. Вычислите степень диссоциации соли в растворе.

126. Вычислите давление пара 10%-ного раствора $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 28°C , давление пара воды при той же температуре составляет $28,35$ мм рт. ст., степень диссоциации $0,575$.

127. Давление пара раствора, содержащего $0,05$ молей сульфата натрия в 450 г воды, равно $756,2$ мм рт. ст. при 100°C . Определите кажущуюся степень диссоциации Na_2SO_4 в этом растворе.

128. Раствор кристаллизуется при $-4,46^\circ\text{C}$, содержит 8 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в 25 г воды. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

129. Раствор, содержащий $0,636$ г Na_2CO_3 в 120 г воды, кристаллизуется при $-0,251^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации Na_2CO_3 в растворе (K_k для $\text{H}_2\text{O} = 1,86$).

130. Раствор, содержащий $33,2$ г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в 300 г воды, кипит при $100,466^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации соли в растворе.

131. Определите степень диссоциации сульфата калия K_2SO_4 в растворе, содержащем $8,7$ г этой соли в 100 г воды, зная, что этот раствор кристаллизуется при $-1,83^\circ\text{C}$.

132. Температура кипения раствора, содержащего $9,22$ г KNO_3 в 100 г воды, равна $100,797^\circ\text{C}$. Вычислите степень диссоциации KNO_3 .

133. Вычислите давление пара 12%-ного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 25°C . Давление пара воды при той же температуре составляет $26,45$ мм рт. ст., степень диссоциации $0,6$.

134. Каково будет при 100°C давление пара раствора, содержащего 5 г NaOH в 180 г воды, если степень диссоциации NaOH в этом растворе 80% ?

135. Степень диссоциации сульфата цинка ZnSO_4 в $0,1$ н. растворе равна 40% . Как велико должно быть осмотическое давление раствора при 0°C ?

4. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ. КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ, ПОРОГ КОАГУЛЯЦИИ

Системы, в которых вещество раздроблено до частиц $1 \dots 500$ нм, находящихся в какой-либо среде (газ, жидкость, твердое тело) во взвешенном состоянии, называются *коллоидными*.

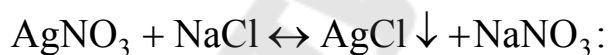
Для приготовления коллоидных растворов следует получить частицы размером от 1 до 500 нм, подобрать дисперсионную среду, в которой не растворяется вещество частиц, и обеспечить устойчивость частиц. В качестве вещества коллоидных частиц в водных сре-

дах служат металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и другие малорастворимые соединения металлов и неметаллов.

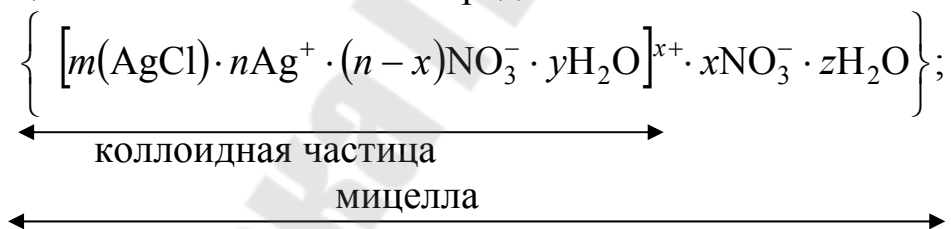
Частицы соответствующих размеров получают либо измельчением крупных частиц, например на коллоидных мельницах, методом диспергирования, либо объединением (конденсацией) атомов, молекул, ионов.

К методам конденсации относятся чаще всего химические методы (реакция двойного обмена, гидролиз, окисление-восстановление и т. д.). Коллоидные растворы с водной дисперсионной средой называются *золями*.

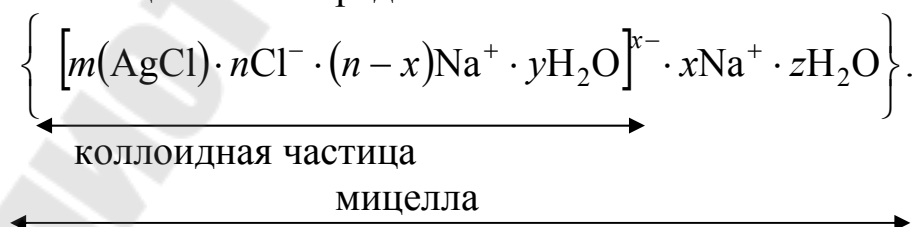
Золи образуются в результате химической реакции двойного обмена между двумя растворимыми веществами, в результате которой образуется нерастворимое кристаллическое вещество, которое при соответствующих условиях превращается в коллоидный раствор. На поверхности кристаллического твердого тела из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение (правило Фаянса–Пескова). Этим методом получают золь хлорида серебра:



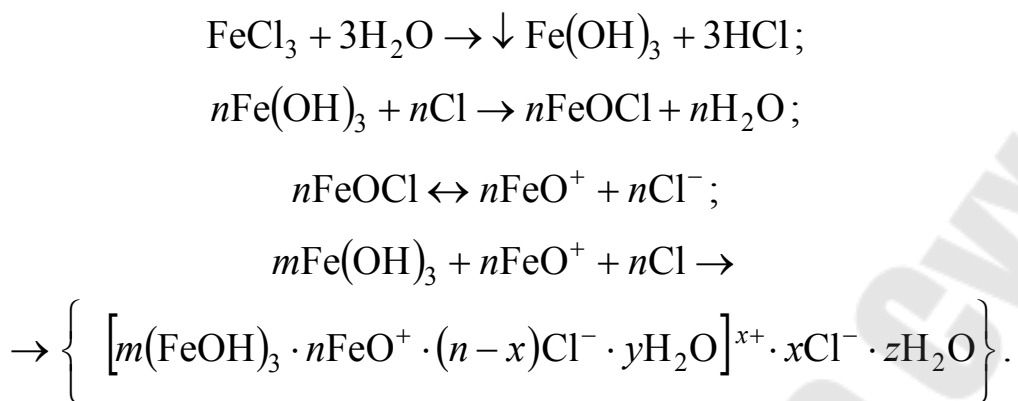
а) при избытке нитрата серебра как стабилизатора коллоидные частицы схематически можно представить:



б) при избытке хлорида натрия в качестве стабилизатора коллоидные частицы можно представить:



Процесс гидролиза различных растворимых соединений часто сопровождается образованием нерастворимых веществ, которые превращаются в коллоидные растворы. Например, при гидролизе хлорида железа (III) образуется нерастворимый гидроксид железа (III):



Коллоидные растворы обладают кинетической устойчивостью благодаря броуновскому движению коллоидных частиц, которое препятствует оседанию частиц под влиянием силы тяжести. Агрегативная устойчивость коллоидных растворов возникает из-за наличия у коллоидных частиц одноименного электрического заряда, что сохраняет степень дисперсности и препятствует слипанию частиц, способствует образованию сольватной оболочки в растворах вокруг частиц.

Процесс потери агрегативной устойчивости и укрупнение частиц золя приводит к потере его кинетической устойчивости, которая выражается в образовании осадка в процессе коагуляции.

Коагуляция золью введением в коллоидный раствор электролитов определяется правилом значности Шульце–Гарди (1900): коагулирующим действием обладает ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы (коллоидной частицы); коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

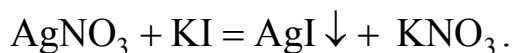
Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную коагуляцию, называется *порогом коагуляции золя* (γ) и выражается в ммольях электролита на литр золя. Теоретические расчеты Дерягина Б. В. и Ландау Л. Д. (1937) показали, что соотношение порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов:

$$\gamma_{z_1} : \gamma_{z_2} : \gamma_{z_3} = 1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 730 : 11:1, \quad (35)$$

где z – валентность коагулирующего иона.

Пример 1. Золь иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,02 л 0,01 н. раствора KI 0,028 л 0,005 н. раствора AgNO₃. Определите заряд коллоидных частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Вариант решения. При смешении растворов AgNO₃ и KI протекает реакция:



Определяем количество ммольей AgNO_3 и KI , участвующих в реакции:

$$\text{AgNO}_3 : 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль};$$

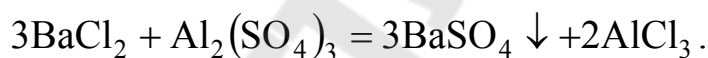
$$\text{KI} : 0,02 \cdot 0,01 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль}.$$

Расчет показывает, что в растворе избыток KI . $\text{KI} \rightarrow \text{K}^+ + \text{I}^-$. Следовательно, микрокристаллы AgI (агрегат) будут адсорбировать ионы I^- , и коллоидные частицы золя приобретут отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K^+ . Формула мицеллы золя иодида серебра при условии избытка KI :

$$\left\{ \left[m(\text{AgI}) \cdot n\text{I}^- \cdot (n-x)\text{K}^+ \cdot y\text{H}_2\text{O} \right]^{x-} \cdot x\text{K}^+ \cdot z\text{H}_2\text{O} \right\}.$$

Пример 2. Какой объем 0,002 н. раствора BaCl_2 надо добавить к 0,03 л 0,0006 н. раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя BaSO_4 .

Вариант решения. Образование золя BaSO_4 происходит по реакции:



Если вещества в реакции участвуют в стехиометрическом соотношении, то для реакции необходим объем BaCl_2 согласно закону эквивалентов:

$$V_{\text{BaCl}_2} \cdot 0,002 \text{ н} = 0,03 \cdot 0,0006 \text{ н};$$

$$V_{\text{BaCl}_2} = 0,03 \cdot 0,0006 / 0,002 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}.$$

Для получения положительных частиц золя BaSO_4 в растворе должен быть избыток хлорида бария по сравнению с сульфатом алюминия, следовательно, для реакции нужно взять более 0,009 л 0,002 н. раствора BaCl_2 .

$\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Формула мицеллы золя сульфата бария:

$$\left\{ \left[m(\text{BaSO}_4) \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot 2(n-x)\text{Cl}^- \cdot y\text{H}_2\text{O} \right]^{2x+} \cdot 2x\text{Cl}^- \cdot z\text{H}_2\text{O} \right\}.$$

Пример 3. В каждую из трех колб налито по 0,01 л золя хлорида серебра. Для коагуляции золя в первую колбу добавлено 0,002 л

1 н. раствора NaNO_3 , во вторую – 0,012 л 0,01 н. раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в третью – 0,007 л 0,001 н. раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Вычислите пороги коагуляции электролитов, определите знак заряда коллоидных частиц золя.

Вариант решения. Минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя, называется *порогом коагуляции* γ ммоль/л. Порог коагуляции вычисляется по формуле

$$\gamma = \frac{cV_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{эл}} + V_3}, \quad (36)$$

где c – молярная концентрация эквивалента электролита, моль экв./л; $V_{\text{эл}}$, V_3 – соответственно объем электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{NaNO}_3} &= \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,01} = 166,7 \text{ ммоль/л;} \\ \gamma_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} &= \frac{0,01 \cdot 0,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = 5,45 \text{ ммоль/л;} \\ \gamma_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} &= \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = 0,41 \text{ ммоль/л.} \end{aligned}$$

Добавляемые электролиты – NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – содержат анион NO_3^- и катионы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности. Наименьший порог коагуляции у $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, следовательно, коллоидные частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

Пример 4. Порог коагуляции раствора KNO_3 для золя гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л.

Рассчитайте порог коагуляции раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для этого золя.

Вариант решения. Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавляемого электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трехзарядными ионами относятся как числа 730 : 11 : 1. Следовательно, порог коагуляции $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ будет в 730 раз меньше, чем у KNO_3 , т. е.

$$\gamma_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} = 60/730 = 0,082 \text{ ммоль/л.}$$

Контрольные задания

136. Зо́ль иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,08 л 0,01 н. раствора KI 0,03 л 0,01 н. AgNO_3 . Определите заряд частиц полученного зо́ля, напишите формулу его мицеллы.

137. Вычислите порог коагуляции электролитов, определите знак заряда частиц. В каждую из трех колб налито по 0,02 л зо́ля хлорида серебра. Для коагуляции зо́ля в первую колбу добавлено 0,001 л 2 н. NaNO_3 , во вторую – 0,012 л 0,01 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а в третью 0,009 л 0,001 н. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

138. Какой объем 0,001 н. раствора BaCl_2 надо добавить к 0,03 л 0,006 н. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить положительно заряженные частицы зо́ля сульфата бария. Напишите формулу мицеллы зо́ля BaSO_4 .

139. Порог коагуляции раствора NaNO_3 для зо́ля гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции K_3PO_4 для этого зо́ля.

140. Зо́ль гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может быть получен в результате гидролиза разбавленного раствора хлорида железа: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$. Взаимодействие продуктов реакции приводит к образованию хлороксида железа: $\text{FeOHCl} \leftrightarrow +\text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$. Определите заряд частиц полученного зо́ля, напишите формулу его мицеллы.

141. Зо́ль иодида серебра AgI получен при добавлении к 0,028 л 0,005 н. раствора KI 0,02 л 0,01 н. раствора AgNO_3 . Определите заряд частиц полученного зо́ля, напишите формулу его мицеллы.

142. Гидрозо́ль As_2S_3 получают действием сероводорода H_2S на раствор мышьяковистой кислоты: $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, стабилизатором является H_2S : $\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$. Определите заряд частицы зо́ля, полученного при избытке сероводорода, напишите формулу его мицеллы.

143. Порог коагуляции KNO_3 для зо́ля гидроксида алюминия, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции K_2SO_4 для этого зо́ля.

144. Образование зо́ля BaSO_4 происходит по реакции $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$. Какой объем 0,003 н. раствора Na_2SO_4 надо добавить к 0,009 л 0,002 н. раствора BaCl_2 , чтобы получить отрицательно заряженные частицы зо́ля сульфата бария. Напишите формулу мицеллы полученного зо́ля.

145. Зо́ль карбоната кальция CaCO_3 образуется при обменной реакции $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl}$. Напишите формулу мицеллы полученного золя, если частицы золя заряжены положительно, так как в избытке CaCl_2 .

146. Коагуляция золя иодида серебра, частицы которого заряжены отрицательно, вызывается катионами добавляемых электролитов. Порог коагуляции LiNO_3 для этого золя равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для этого золя.

147. Щелочные метасиликаты при гидролизе $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow n\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$ образуют устойчивые золи кремниевой кислоты, которые в щелочных растворах имеют отрицательный заряд, стабилизатор золя $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-}$. Напишите формулу мицеллы кремниевой кислоты.

148. Зо́ль бромида серебра получен путем смешивания равных объемов 0,008 н. KBr и 0,009 н. AgNO_3 . Определите знак заряда частиц золя, напишите формулу мицеллы.

149. Составьте формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, полученного при гидролизе сульфата алюминия. Диссоциация $\text{Al}(\text{OH})_3$ возможна по основному и кислотному типу в зависимости от pH среды: $n\text{H}^+ + n\text{AlO}_2^- + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow n\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow n[\text{Al}(\text{OH})_2]^+ + n\text{OH}^-$. Зо́ль получен при $\text{pH} > 8,1$.

150. Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия, если добавление 0,003 л 0,1 н. Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 0,015 л золя.

5. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

При решении задач этого раздела необходимо использовать табл. 4 «Ряд напряжений».

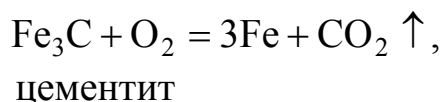
Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов и сплавов в результате химического и электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

По механизму протекания различают два основных типа коррозии:

- 1) химическую;
- 2) электрохимическую.

Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих электрический ток, и может быть газовой или жидкостной. Химическая

газовая коррозия вызывается действием на металл сухих газов: O_2 , H_2 , Cl_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 и т. д. Например, газовая коррозия углеродистой стали при 300–600 °С сопровождается образованием пористого слоя окалины, состоящей из оксидов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , которые не препятствуют дальнейшему протеканию коррозии. При этом возможно протекание реакции обезуглероживание стали:

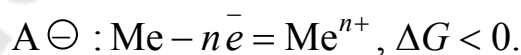


что приводит ее к потере прочности.

Химическая жидкостная коррозия протекает в жидких неэлектролитах: бензоле, толуоле, жидких топливах (мазут, керосин, нефть, бензин) и т. д. Коррозия в неэлектролитах сводится к химической реакции металла с активным компонентом. Например, в нефти и продуктах ее перегонки содержится до 5 % серы и ее соединений, активно взаимодействующих с металлом.

Электрохимическая коррозия протекает в средах, проводящих электрический ток. Например, коррозия металлов в атмосферных условиях, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и т. д. Электрохимическая коррозия возникает не только при контакте двух разных металлов в среде электролита (макрокоррозия), но и на различных участках одного и того же металла при наличии примесей, оксидных пленок (микрокоррозия). Согласно теории электрохимической коррозии на поверхности металла возникает макрогальванический элемент (макрогальванопара) или соответственно множество микрогальванических элементов (микрогальванопар).

Металл или участки металла с более отрицательным значением стандартного электродного потенциала окажутся анодами и будут окисляться:



На участках металла, покрытых оксидной пленкой или при наличии примесей в металле, с более положительным значением электродного потенциала будет происходить восстановление окислителя из окружающей среды. На катоде в кислой среде происходит процесс восстановления водорода: $K \oplus : 2H^+ + 2\bar{e} = 2H^0 \rightarrow H_2 \uparrow$ (коррозия с водородной деполяризацией). В нейтральной или щелочной среде на катоде протекает процесс восстановления кислорода, растворенного

в воде: $K^{\oplus} : O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$ (коррозия с кислородной деполяризацией).

Пример 1. При нарушении целостности поверхности оловянного покрытия на железе будет коррозия вследствие работы гальванопары: $A^{\ominus} : Fe | H_2SO_4 | Sn : \oplus K$. За 30 секунд работы этой гальванопары на катоде выделилось 0,06 л водорода при н. у. Какая масса железа растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

Вариант решения. Максимальная сила тока, даваемая гальваническим элементом, определяется соотношением:

$$I = m \frac{F}{M},$$

где I – сила тока, А; m – масса растворившегося за 1 с более активного электрода или выделившегося за 1 с вещества на катоде; F – постоянная Фарадея; M – молярная масса эквивалента элемента, из которого сделан более активный электрод, или элемента, выделяющегося на катоде (для водорода – 1 г/моль или 11,2 л). За 1 с выделяется на катоде

$$0,06 : 30 = 0,002 \text{ л } H_2.$$

Гальванопара дает ток силой:

$$I = \frac{0,002 \cdot 96500}{11,2} = 17,2 \text{ А}.$$

Молярная масса эквивалента железа (II) равна:

$$M / B = \frac{55,847}{2} = 27,92 \text{ г/моль},$$

где M – молярная масса атома железа (II); B – валентность.

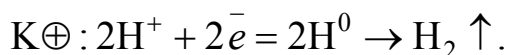
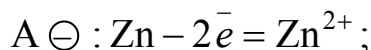
$$m_{Fe} = \frac{27,92 \cdot 17,2 \cdot 30}{96500} = 0,149 \text{ г}.$$

Пример 2. Составьте схему и написать электронные уравнения процессов, протекающих при коррозии цинковой пластинки, соприкасающейся с оловянной пластинкой, в кислой среде.

Вариант решения. При контакте пластинок в кислой среде возникает гальванический элемент (гальванопара):



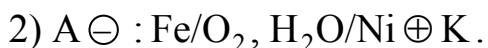
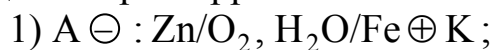
Электронные уравнения процессов:



Вторичный процесс: $Zn^{2+} + 2Cl^- = ZnCl_2$.

Пример 3. Какое из покрытий – анодное или катодное – эффективнее защищает металл от коррозии при нарушении целостности покрытия? Составьте электронные уравнения происходящих процессов в нейтральной среде.

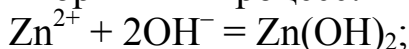
Вариант решения. Анодное покрытие – железо, покрытое цинком, а катодное покрытие – железо, покрытое никелем. Схемы образующихся при коррозии гальванических элементов (гальванопар):



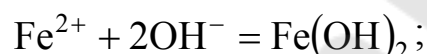
Электронные уравнения процессов:



Вторичный процесс:



Вторичные процессы:



$2Fe(OH)_2 + 1/2O_2 = 2FeOOH + H_2O$. В этом случае при коррозии образуется ржавчина, т. е. катодное покрытие менее эффективно защищает железо от коррозии.

Пример 4. Железная и медная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках:

1) если пластинки не соприкасаются между собой;

2) если наружные концы пластинок соединены проводником?

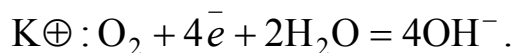
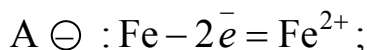
Вариант решения

1. В соответствии с одним из свойств ряда напряжений (металлы вытесняют из растворов солей только менее активные металлы):

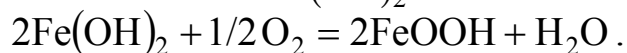
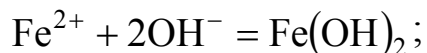


2. Образуется гальванический элемент (гальванопара):





Вторичный процесс:



ржавчина

Контрольные задания

151. При нарушении целостности поверхностного слоя медного покрытия на алюминии будет коррозия вследствие работы гальванопары: $A(-)Al/H_2SO_4/Cu(+)$ К. За 45 секунд работы этой гальванопары на катоде выделится 0,09 л водорода при н. у. Какая масса алюминия растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

152. Железная и медная пластинки опущены в раствор хлорида калия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

153. Составьте схему и напишите электронные уравнения процессов, протекающих при коррозии оловянной пластинки, соприкасающейся с медной и погруженной в раствор соляной кислоты. Каков состав продуктов коррозии?

154. Свинцовую и медную пластинки опустили в раствор хлорида калия. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут происходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником? Каков состав продуктов коррозии?

155. Железная и свинцовая пластинки опущены в раствор хлорида калия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

156. Составьте схему и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при атмосферной коррозии пары алюминий-железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

157. Составьте схему и напишите уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при

коррозии пары магний-железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

158. Железная и кадмиевая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

159. Железная и оловянная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

160. Железная и цинковая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

161. Железная и кобальтовая пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

162. Цинковая и медные пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

163. Железная и серебряная пластинки опущены в раствор хлорида натрия. Какие процессы протекают на пластинках: а) если пластинки не соприкасаются между собой; б) если наружные концы пластинок соединены проводником? Каков состав продуктов коррозии?

164. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте схему и напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

165. Две железные пластинки, частично покрытые: одна оловом, другая – медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Каков состав продуктов коррозии?

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Таблица 6

Номер задач	Номер варианта														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Термодинамика. Энергетика химических процессов															
I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
II	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
III	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
Химическая кинетика и равновесие															
IV	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
V	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Растворы, свойства и законы растворов															
VI	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
VII	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
VIII	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
IX	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135
Коллоидные растворы и их коагуляция															
X	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
Коррозия металлов и их защита от коррозии															
XI	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165

Продолжение табл. 6

Номер задач	Номер варианта															
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	16
Термодинамика. Энергетика химических процессов																
I	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	31
II	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	16
III	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1
Химическая кинетика и равновесие																
IV	60	59	58	57	56	55	53	54	52	51	50	49	48	47	46	60
V	75	74	73	72	71	70	68	69	67	66	65	64	63	62	61	75
Растворы, свойства и законы растворов																
VI	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	76
VII	91	92	93	94	95	96	98	97	99	100	101	102	103	104	105	91
VIII	119	120	117	118	115	116	113	114	111	112	109	110	108	107	106	119
IX	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	76
Коллоидные растворы и их коагуляция																
X	137	136	139	138	141	140	143	142	145	144	147	146	149	150	148	137
Коррозия металлов и их защита от коррозии																
XI	153	151	152	155	154	157	156	159	158	161	160	163	162	165	164	153

Примечание. Например, вариант № 1. Номера задач, относящихся к данному варианту: 1, 16, 31, 46, 61, 76, 91, 106, 121, 136, 151.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ВОПРОСОВ К ЗАЧЕТУ

1. Основные задачи и проблемы физической химии.
2. Основные понятия термодинамики: система, фаза, функция состояния, термодинамические внешние и внутренние параметры.
3. Три вида термодинамических систем: изолированные, замкнутые, открытые.
4. Процессы: изохорный, изобарный, изотермический, обратимый, равновесный.
5. Внутренняя энергия и работа.
6. Первое начало термодинамики и его математическое выражение.
7. Расход теплоты, сообщаемой системе, в изобарном, изохорном и изотермическом процессе.
8. Энергия активации, уравнение Аррениуса.
9. Закон действующих масс. Применение закона к гетерогенным процессам.
10. Правило Вант-Гоффа, температурный коэффициент. Принцип Ле Шателье–Брауна.
11. Химическое равновесие, константа равновесия.
12. Выражение константы равновесия через парциальные давления компонентов и через концентрации.
13. Зависимость константы равновесия от температуры: изобара, изохора химической реакции.
14. Изотерма химической реакции.
15. Критерий направленности процесса – величина энергии Гиббса.
16. Растворы. Способы выражения концентрации.
17. Экстенсивные, интенсивные свойства раствора, парциальная мольная величина.
18. Идеальные (совершенные) растворы. Закон Рауля, закон Дальтона.
19. Идеальные (разбавленные) растворы, закон Генри, закон распределения и его применение.
20. Кипение и кристаллизация разбавленных растворов. Закон Рауля.
21. Осмотическое давление, закон Вант-Гоффа.
22. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности и агрегатному состоянию.

23. Понятие о дисперсной фазе и дисперсионной среде. Строение мицеллы, возникновение разности потенциалов, электрокинетические явления.

24. Методы получения коллоидных растворов. Правило Фаянса-Пескова.

25. Оптические и молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов.

26. Кинетическая и агрегативная устойчивость.

27. Коагуляция. Правило Шульце–Гарди. Повышение устойчивости коллоидных систем.

28. Скорость химической реакции: истинная, средняя, единицы измерения.

29. Факторы, влияющие на скорость химической реакции.

30. Активные молекулы, уравнение Больцмана–Максвелла, энтропия активации.

ОТВЕТЫ

1. 28,78 Дж/К. 2. 1734,39 кДж. 3. 114,48 кДж. 112 кДж. 4. 25,13 кДж.
5. 118,78 Дж/моль · К. –3,25 Дж/моль · К. 6. 5,088 кДж. 7. 220,21 Дж/К;
–198,26 Дж/К. 8. 10,08 кДж. 9. –198,26 Дж/К; 2,93 Дж/К. 10. –198,26 Дж/К.
11. 11,88 кДж/К. 12. 2313,13 кДж. 13. –92,38 кДж; –87,425 кДж.
14. 11,373 кДж. 15. –1156,4 кДж. 16. +45,76 кДж. 17. 65,43 кДж.
18. –618,48 кДж. 19. –49,03 кДж/моль. 20. –3908,3 кДж. 21. –452,37 кДж.
22. –100,44 кДж/моль. 23. –601,6 кДж/моль. 24. –1674,9 кДж/моль.
25. –293,92 кДж/моль. 26. –23,42 кДж. 27. –222,5 кДж/моль.
28. –235,38 кДж. 29. –3169,3 кДж. 30. –203,75 кДж/моль. 31. –957,7 кДж.
32. –130,87 кДж. 33. 96,61 кДж; 138,83 Дж/К; –181 кДж. 34. –206,16 кДж;
–214,77 Дж/К; –142,15 кДж. 35. –722,86 кДж; 364,84 Дж/К; –831,59 кДж;
–1087,68 кДж. 36. –1331,29 кДж. 37. +23,4 кДж. 38. –3285,4 кДж.
39. –58,3 кДж. 40. 188,3 кДж. 41. –31,03 кДж. 42. –130,79 кДж.
43. +896,2 кДж; –98,6 кДж. 44. 257,11 кДж. 45. –141,1 кДж. 46. 2.
47. ~2. 49. 0,192 моль/л · с; 0,032 моль/л · с. 50. 0,7 моль/л; 0,3 моль/л;
0,1715 моль/л · с. 51. 64. 52. 27. 53. 100 °С. 54. 0,066 мин. 55. 4.
56. 729. 57. 81. 58. 1/8. 59. 125. 60. 3 моль/л; 5 моль/л; 1 моль/л.
61. 0,45 моль/л; 0,25 моль/л. 62. 0,41. 63. 0,0465 моль/л; 0,0075 моль/л.
64. 20; 1,5 моль/л; 1,4 моль/л. 65. 0,6 моль/л; 0,39 моль/л. 66. 250;
0,276 моль/л; 0,552 моль/л. 67. 4,02 моль/л; 0,09 моль/л. 69. 0,1; 0,08
моль/л; 0,056 моль/л. 70. $[H_2O] = 0,32$ моль/л; $[CO_2] = 0,08$ моль/л;
 $[H_2] = 0,08$ моль/л; $[CO] = 0,02$ моль/л. 73. 100; 0,02 моль/л; 0,02 моль/л.

74. 12 моль/л. 75. 2,5; 0,3 моль/л; 0,15 моль/л. 76. 2,12 М; 4,24 н.
77. 0,5 н. 78. 0,882 г; 0,016 г/мл. 79. 16,66 %. 80. 45,7 %. 81. ~1,06 мл.
82. 0,023 н.; 0,00112 г/мл. 83. 923,07 мл. 84. 0,14 г KOH. 85. 1,38 М;
4,13 н.; 1,43 м. 86. 0,1 н.; 1,43 г AgCl. 87. 3,69 н.; 4,16 м; 931,8 г HNO₃.
88. 245,3 мл. 89. 5,08 %; 0,83 М. 90. 9,96 н.; 6,3 %. 91. 102,5 г/моль.
92. 0,895 атм. 93. 177,15 мм рт. ст. 94. 6,38 атм. 95. 186 мм рт. ст.
96. 92 г/моль. 97. 342 г/моль. 98. 30 г/моль. 99. 10,42 г. 100. 292,6 К.
101. 0,8 атм. 102. 17,36 атм. 103. 1,21 атм. 104. 92,4 г/моль.
105. 60 г/моль. 106. 54,77 мм рт. ст. 107. 0,41 мм рт. ст. 108. 4,5 г.
109. 23,17 мм рт. ст. 110. -0,21 °С. 111. 92 г/моль. 112. 100,2 °С.
113. 93 г/моль. 114. 172,48 мм рт. ст. 115. 109 г. 116. 60 г/моль.
117. 68 г/моль. 118. 3,8. 119. 2,29. 120. 17,4 мм рт. ст. 121. 63 %. 122. 70 %.
123. 90 %. 124. 50 %. 125. 84 %. 126. 27,88 мм рт. ст. 127. 75 %.
128. 39 %. 129. 85 %. 130. 56 %. 131. 48,5 %. 132. 68 %. 134. 742,9 мм рт. ст.
135. 1,567 атм. 137. 95,2 ммоль/л; 3,75 ммоль/л; 0,31 ммоль/л.
138. > 0,18 л BaCl₂. 139. 0,082 ммоль/л. 143. 5,45 ммоль/л.
144. > 0,006 л Na₂SO₄. 146. 0,226 ммоль/л. 148. Избыток AgNO₃.
150. 16,67 ммоль/л. 151. 17,2 А; 0,072 г Al.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – Москва : Химия, 1978.
2. Жуховицкий, А. А. Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – Москва : Металлургия, 1976.
3. Баландин Г. Ф. Физико-химические основы литейного производства / Г. Ф. Баландин, В. А. Васильев. – Москва : Машиностроение, 1971.
4. Малахова, А. Я. Практикум по физической и коллоидной химии / А. Я. Малахова. – Минск : Выш. шк., 1974.
5. Практикум по физической химии / под ред. Н. К. Воробьева. – Москва : Химия, 1975.
6. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. – Москва : Высш. шк., 1988.
7. Практикум по физической и коллоидной химии / С. А. Балезин [и др.]. – Москва : Просвещение, 1980.
8. Практические работы по физической химии / под ред. К. П. Мищенко [и др.]. – Ленинград : Химия, 1982.
9. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – Москва : Высш. шк., 2003.
10. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. – Ленинград : Химия, 1974.
11. Неверов, А. С. Физическая и коллоидная химия / А. С. Неверов. – Гомель : БелГУТ, 1988.
12. Физическая химия : практ. пособие по выполнению лаб. работ для студентов специализации 1-36 02 01 04 «Организация и управление литейным производством» днев. формы обучения / авт.-сост.: Н. А. Дервояд [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. – 91 с.
13. Лейдлер, К. Кинетика органических реакций / К. Лейдлер. – Москва, 1966.
14. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия / Р. А. Хмельницкий. – Москва : Высш. шк., 1988.
15. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова. – Москва : Высш. шк., 1990.
16. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов / Ю. Г. Фролов. – Москва, 1988.
17. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного производства / В. А. Васильев. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 1991.

18. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – Москва : Высш. шк., 1991.

19. Тофпенек, Р. Л. Лабораторный практикум по дисциплине «Теория и технология плавки», раздел «Физико-химические основы литейного производства» / Р. Л. Тофпенек, Ю. В. Соколов – Минск : БГПА, 1996.

20. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – Москва : Высш. шк., 1991.

21. Шиманович, И. Л. / Химия : метод. указания, программа, решение типовых задач и контрол. задания для студентов-заочников инженер.-техн. (нехим.) специальностей вузов / И. Л. Шиманович. – Москва : Высш. шк., 1986.

22. Чичко, А. Н. Методические указания к выполнению контрольных работ по курсу «Физико-химические основы литейного производства» для студентов специальности 12.08 «Машины и технология литейного производства» / А. Н. Чичко, В. Ф. Соболев. – Минск, 1991.

23. Практическое пособие к лабораторным занятиям по курсу «Химия» для студентов нехимических специальностей и для студентов специальностей Т.01.01.00, Т.01.02.00, Т.03.01.00, Т.05.09.00, Т.20.02.00 / В. П. Русов, Л. А. Кенько, Н. А. Дервояд – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2001. – 107 с.

24. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов [и др.] ; под ред. Ю. Г. Фролова и А. С. Гродского. – Москва : Химия, 1986.

25. Общая химия. Практикум по выполнению домашних заданий для студентов всех специальностей / В. П. Русов [и др.]. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2001. – 81 с.

26. Тофпенек, Р. Л. Методическое пособие к практическим занятиям по курсу «Теория и технология плавки», раздел «Физико-химические основы литейного производства» / Р. Л. Тофпенек, Ю. В. Соколов. – Минск : ДизайнПро, 1996.

27. Коровин, Н. В. Общая химия : учеб. для техн. напр. и специальностей вузов / Н. В. Коровин. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва : Высш. шк., 2003.

28. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н. Л. Глинка. – Москва–Ленинград : Химия, 1983.

29. Жарский, И. М. Теоретические основы химии : сб. задач : учеб. пособие / И. М. Жарский, А. Л. Кузьменко, С. Е. Орехова. – Минск : Аверсэв, 2004. – 397 с. : ил.

Приложение

Таблица П.1.1

Стандартные теплоты (энтальпии) образования ΔH_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
H ₂ O _(г)	г	-241,83	NH _{3(г)}	г	-46,19
H ₂ O _(ж)	ж	-285,84	NO _{2(г)}	г	-33,50
HCl _(г)	г	-92,31	Fe ₂ O _{3(к)}	к	-822,1
HBr _(г)	г	-46,19	Ca(OH) _{2(к)}	к	-986,5
C ₆ H ₆	г	+82,93	Al ₂ O _{3(к)}	к	-1669,8
C ₂ H _{2(г)}	г	+226,75	SiO _{2(к)}	к	-910,9
C ₂ H _{4(г)}	г	+52,28	MgO _(к)	к	-601,8
C ₂ H _{6(г)}	г	-84,67	ZnO _(к)	к	-350,6
C ₂ H ₅ OH _(г)	г	-235,31	CuO _(к)	к	-162,0
CH ₃ OH _(г)	г	-201,17	TiO _{2(к)}	к	-943,9
CH _{4(г)}	г	-74,85	NiO _(к)	к	-239,7
CS _{2(г)}	г	+115,28	PbO _(к)	к	-217,86
H ₂ S _(г)	г	-20,15	Fe ₃ O _{4(к)}	к	-1117,71
SO _{2(г)}	г	-296	PCl _{3(г)}	г	-277,0
CO _(г)	г	-110,52	PCl _{5(г)}	г	-369,45
CO _{2(г)}	г	-393,51	NH ₄ Cl _(к)	к	-315,39
NO _(г)	г	+90,37	NaCl _(к)	к	-410,9
MgCO _{3(к)}	к	-1096,2	V ₂ O _{5(к)}	к	-1550
CaO _(к)	к	-636	—	—	—

Таблица П.1.2

Стандартные абсолютные энтропии S_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль · К	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль · К
H ₂ O _(г)	г	188,72	FeO _(к)	к	54,0
H ₂ O _(ж)	ж	69,94	Fe ₂ O _{3(к)}	к	89,96
С (алмаз)	алмаз	2,44	Fe ₃ O _{4(к)}	к	146,4
С (графит)	графит	5,69	Al ₂ O _{3(к)}	к	50,9
C ₂ H _{2(г)}	г	200,82	CuO _(к)	к	42,6
C ₂ H _{4(г)}	г	219,45	Fe _(к)	к	27,2
CH ₃ OH _(ж)	ж	126,8	Ti _(к)	к	30,7

Окончание табл. П.1.2

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль · К	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/моль · К
CH _{4(г)}	г	186,19	S (ромб)	ромб	31,9
CO _(г)	г	197,91	H _{2(г)}	г	130,59
CO _{2(г)}	г	213,65	N _{2(г)}	г	191,49
HCl _(г)	г	186,68	O _{2(г)}	г	205,03
NH _{3(г)}	г	192,50	Cl _{2(г)}	г	222,95
H _{2S(г)}	г	205,64	Al _(к)	к	28,31
NH _{4Cl(к)}	к	94,5	Pb _(к)	к	64,9
NO _(г)	г	210,2	Cu _(к)	к	33,3
NO _{2(г)}	г	240,46	Zn _(к)	к	41,59
PCl _{3(г)}	г	311,66	NiO _(к)	к	37,99
PCl _{5(г)}	г	362,71	PbO _(к)	к	67,4
TiO _{2(к)}	к	50,3	ZnO _(к)	к	43,5

Таблица П.1.3

**Стандартная энергия Гиббса образования ΔG_{298}^0
некоторых веществ**

Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
H _{2O(г)}	г	-228,59	BeCO _{3(к)}	к	-944,75
H _{2O(ж)}	ж	-237,19	TiO _{2(к)}	к	-888,6
CH _{4(г)}	г	-50,79	Fe _{2O_{3(к)}}	к	-740,3
C _{2H_{4(г)}}	г	+68,1	CaO _(к)	к	-604,2
C _{2H_{2(г)}}	г	+209,2	BeO _(к)	к	-581,61
HCl _(г)	г	-95,2	BaO _(к)	к	-528,4
CO _(г)	г	-137,27	NaCl _(к)	к	-384,03
CO _{2(г)}	г	-394,38	ZnO _(к)	к	-318,2
NO _(г)	г	+86,69	FeO _(к)	к	-244,3
NO _{2(г)}	г	+51,84	NiO _(к)	к	-211,6
N _{2O_{4(г)}}	г	+98,4	PbO _(к)	к	-188,2
Al _{2O_{3(к)}}	к	-1582,0	CuO _(к)	к	-129,9
CaCO _{3(к)}	к	-1128,75	NH _{3(г)}	г	-16,48
Fe _{3O_{4(к)}}	к	-1014,2	—	—	—

Стандартные электродные потенциалы металлов

Металл	Электродная реакция	Стандартный электродный потенциал, В
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
Рубидий	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,99
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,85
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
Титан	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,63
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Серебро	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2
Золото	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50

Таблица П.1.5

Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимое, М – малорастворимое, Н – практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Анионы	Катионы																			
	Li ⁺	Na ⁺ , K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	–	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	–	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	–	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	–	Р	Р	–	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	–	–	Р	–	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	–	Р	Р	Р	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	–	Р	Р	Н	–	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	–	–	–	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	–	Н	–	–	Н	Н	Н	Н
CrO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	Р	Н	–	–	–
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	–	Н	М	М	Р	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Содержание

Предисловие.....	3
Программа.....	5
1. Термодинамика. Элементы химической термодинамики. Энергетика химических процессов.....	11
2. Химическая кинетика и равновесие.....	28
3. Растворы, Способы выражения концентрации. Свойства и законы растворов.....	41
4. Коллоидные растворы. Строение коллоидных частиц. Коагуляция зелей, порог коагуляции.....	58
5. Коррозия металлов, защита металлов от коррозии.....	64
Варианты контрольных заданий.....	70
Варианты контрольных вопросов к зачету.....	71
Ответы.....	72
Литература.....	74
Приложение.....	76

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

Дервояд Нинель Александровна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Методические указания
к контрольным работам по одноименному курсу
для студентов специализаций 1-36 02 01 04
«Организация и управление литейным производством»
и 1-42 01 01-02 01 «Обработка металлов давлением»
заочной формы обучения**

Электронный аналог печатного издания

Редактор *Н. Г. Мансурова*
Компьютерная верстка *Н. Б. Козловская*

Подписано в печать 26.05.08.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 4,88. Уч.-изд. л. 5,05.

Изд. № 64.

E-mail: ic@gstu.gomel.by

<http://www.gstu.gomel.by>

Издатель и полиграфическое исполнение:
Издательский центр учреждения образования
«Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0131916 от 30.04.2004 г.

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.